

MARCIO BARRETO RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS DE RELEVÂNCIA
AMBIENTAL UTILIZANDO-SE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta Zamora

CURITIBA
2001

TERMO DE APROVAÇÃO

DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL UTILIZANDO-SE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

por

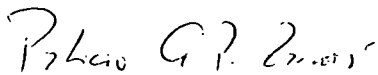
MÁRCIO BARRETO RODRIGUES

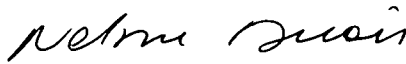
Dissertação aprovada como requisito

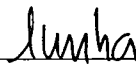
parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 
Prof Dr Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero
Instituto de Química - UNICAMP


Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 14 de setembro de 2001.

Dedico este trabalho a Deus e aos meus queridos pais e irmãos pelo amor, carinho, confiança e também esforços dispensados para a minha formação.

AGRADECIMENTOS

- ◆ Ao “Mestre” Professor Patricio Peralta Zamora pela orientação, oportunidade, amizade, dedicação e paciência;
- ◆ Ao Professor Airton Kunz pela amizade, incentivo e pelos papos cabeça.
- ◆ À professora Sueli Erthal pela iniciação científica, pela paciência e motivação.
- ◆ Ao Professor Luiz Pereira Ramos pelos préstimos ofertados em relação ao HPLC
- ◆ Aos colegas e amigos do LabQAM: Professores Marco T. Grassi e Aldo Zarbin; Alcely, Alessandro, Andréa, Cristiane, Danielle, Denise, Elaine, Elias, Eryza, Ermison, Karen, Kely, Lídia, Marcela, Mariane, Noemi, Patrícia Sottoriva, Patrícia Rodrigues e Roberto Bertholdo pela harmoniosa convivência, amizade, respeito e cooperação durante quase dois anos e meio;
- ◆ Aos eternos amigos Ademir (Piu), Alberto (PV), Alcindo (Alce), Roberto, Giuliano (Tgueis), Wagner (Polaquinha), Ronaldo e Oliver pela amizade sincera, apoio e discussões;
- ◆ Ao Sr. Sidney Pacheco (LACTEC) pelas análises cromatográficas; ao Sr. Ângelo pela ajuda com os espectros infravermelho, RMN e pelas orientações técnicas.
- ◆ À todos os professores do DQ-UFPR pelo apoio, amizade, paciência com que me receberam durante os últimos sete anos;
- ◆ Ao corpo técnico/administrativo do DQ-UFPR, pelo suporte técnico; ao pessoal da oficina da UFPR e oficina de vidraria pela dedicação e atenção na resolução dos problemas técnicos;

- ◆ Aos amigos freqüentadores do *Beer Tholdo*® pelos incontáveis momentos de alegria e descontração proporcionados;
- ◆ Aos colegas de Pós-Graduação, em especial aos frequentadores assíduos da “salinha da pós”;
- ◆ Aos colegas e professores dos demais laboratórios de pesquisa pelo empréstimo de material e agradável convivência;
- ◆ À todos da “galera 94”: Tgueis, Roberto, Helder (Velhinho), Marcus (Kiko), Guimarães, Polaquinha, Piu, Karen (Ka), Carla (Carlota), Sydney (Sidão), Renatina e Luciana pelos inesquecíveis “encontros no Cata”;
- ◆ A CAPES, pelo auxílio financeiro;
- ◆ À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação;
- ◆ Aos meus Pais Geraldo Bernardes Rodrigues e Altina Barreto Rodrigues, minhas queridas irmãs Maria José, Ester, Lia e Tereza. Meus irmãos Marco, Gildo e Júlio pela amizade, apoio e incentivo desde a minha graduação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xix

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PALAVRAS PRELIMINARES.....	1
1.2 FENÓIS E CONGÊNERES. ASPECTOS AMBIENTAIS.....	4
1.3 PROCESSOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	7
1.3.1 PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	8
1.3.1.1 PROCESSOS AERÓBICOS.....	9
1.3.1.1.1 SISTEMA DE LODOS ATIVADOS.....	9
1.3.1.2 PROCESSOS ANAERÓBIOS.....	12
1.3.1.3 PROCESSOS ENZIMÁTICOS.....	13
1.3.2 PROCESSOS FÍSICOS.....	15
1.3.3 PROCESSOS QUÍMICOS.....	16
1.3.3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	17
1.3.3.1.1 TRATAMENTO POR ULTRA-SOM.....	19
1.3.3.1.2 TRATAMENTO RADIOLÓGICO.....	20
1.3.3.1.3 OZÔNIO.....	20
1.3.3.1.4 POAs PELO MÉTODO O ₃ /UV.....	21
1.3.3.1.5 POAs PELO MÉTODO H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	22
1.3.3.1.6 POAs PELO MÉTODO H ₂ O ₂ /UV.....	22
1.3.3.2 ASPECTOS MECANÍSTICOS DA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA.....	23
1.3.3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	28

1.3.3.3.1 ASPECTOS MECANÍSTICOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	29
1.3.3.3.1.1 MECANISMO GERAL DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	30
a) EXCITAÇÃO.....	30
b) RECOMBINAÇÃO.....	31
c) ADSORÇÃO.....	32
d) MANUTENÇÃO DAS CARGAS.....	34
1.3.3.3.1.2 MECANISMO DIRETO.....	35
1.3.3.3.1.3 MECANISMO INDIRETO.....	37
1.3.3.3.1.4 MECANISMOS DUAIS.....	39
1.3.3.3.1.5 OUTRAS ESPÉCIES OXIDANTES.....	39
1.4 ASPECTOS FOTOQUÍMICOS DOS POAs.....	40
1.4.1 RENDIMENTO FOTÔNICO.....	40
1.4.2 EFICIÊNCIA DE REATORES FOTOQUÍMICOS.....	43
1.4.3 APLICABILIDADES TECNOLÓGICAS.....	44
2. OBJETIVOS	48
2.1 OBJETIVO GERAL.....	48
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	48
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	50
3.1 REAGENTES.....	50
3.2 METODOLOGIA.....	50
3.2.1 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	50
3.2.2 RENDIMENTO FOTÔNICO.....	52
3.2.2 CONTROLE ANALÍTICO.....	52
3.2.2.1 DETERMINAÇÃO DE FENOIS TOTAIS.....	52
3.2.2.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	53
3.2.2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	53

3.2.2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	53
3.2.2.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA.....	54
3.2.2.6 ENSAIOS DE CLORETOS.....	54
3.2.2.7 ENSAIOS DE H ₂ O ₂ RESÍDUAL.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 RENDIMENTO FOTÔNICO.....	56
4.2 ASPECTOS ANALÍTICOS DE INTERESSE.....	57
4.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	60
4.3.1 OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DOS SISTEMAS TiO ₂ /UV E ZNO/UV.....	60
4.3.2 CINÉTICA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL.....	62
4.3.3 ASPECTOS MECANÍSTICOS NA DEGRADAÇÃO DE FENOL.....	74
4.4 FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA COM H ₂ O ₂	76
4.4.1 OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DO SISTEMAS UV/ H ₂ O ₂	76
4.4.2 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL.....	80
4.5 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS SISTEMAS EM ESTUDO.....	82
4.6 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE LICOR NEGRO.....	84
4.6.1 OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DO SISTEMA UV/ H ₂ O ₂	84
4.6.2 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE LICOR NEGRO...	86
4.7 TESTES DE TOXICIDADE (FENOL E LICOR NEGRO).....	88
4.8 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ORTOCLOROFENOL.....	90
4.8.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE ORTOCLOROFENOL.....	91
4.9 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO.....	98
4.9.1 ESTUDO PRELIMINAR DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE KRAFT E ₁	98
4.9.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE KRAFT E ₁	99
4.10 TESTES DE TOXICIDADE (ORTOCLOROFENOL E EFLUENTE KRAFT E ₁).....	101

5. CONCLUSÕES.....	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
 ANEXO 1. RENDIMENTO QUÂNTICO DOS SISTEMAS FOTOREADORES.....	 122
ANEXO 2. CROMATOGRAMAS SELECIONADOS.....	126
CROMATOGRAMA 1. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE FENOL NO SISTEMA TiO_2 -UV (A).....	126
CROMATOGRAMA 2. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE FENOL NO SISTEMA ZnO-UV (A).....	127
CROMATOGRAMA 3. PADRÃO DE FENOL 190 ppm.....	128
CROMATOGRAMA 14. TEMPO CINÉTICO 15 MINUTOS - ZnO-UV (A).....	129

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Figura 1. Processos disponíveis para o tratamento de resíduos industriais.....	08
Figura 2. Esquema simplificado de uma ETE por sistema de lodos ativados.....	11
Figura 3. Fungo <i>T. versicolor</i> proliferando em madeira.....	14
Figura 4. Limites de tratabilidade de alguns processos químicos.....	19
Figura 5. Representação do processo fotocatalítico.....	31
Figura 6. Adsorção dissociativa da água na superfície do TiO_2	33
Figura 7. Modelo estrutural da superfície de TiO_2	34
Figura 8. Mecanismo para a degradação de Fenol através do sistema TiO_2/UV	36
Figura 9. Diagrama tecnológico relativo ao tratamento de resíduos industriais	46
Figura 10. Reatores fotoquímicos utilizados nos tratamentos.....	51
Figura 11. Reatores fotoquímicos em funcionamento.....	51
Figura 12. Espectro de absorção UV-VIS do fenol e de seus intermediários.....	58
Figura 13. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2^2 A: Sistema TiO_2/UV , Massa (+) ; B: Sistema ZnO/UV , Massa (+).....	62
Figura 14. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema $\text{TiO}_2\text{-UV}$ Reator A - (concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10).....	63
Figura 15. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema ZnO/UV Reator A - (concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10).....	64
Figura 16. Cinética de degradação de fenol no sistema TiO_2/UV monitorada por espectroscopia visível	66
Figura 17. Cinética de degradação de fenol no sistema TiO_2/UV	

monitorada por espectroscopia UV-VIS.....	67
Figura 18. Cinética de degradação de fenol no sistema ZnO/UV monitorada por espectroscopia visível.....	67
Figura 19. Cinética de degradação de fenol no sistema ZnO/UV monitorada por espectroscopia UV-VIS.....	68
Figura 20. Evolução da concentração de fenol no sistema TiO ₂ /UV durante os processos de adsorção, volatilização, fotólise e fotocatalise heterogênea (Reator A).....	69
Figura 21. Evolução da concentração de fenol no sistema ZnO/UV durante os processos de adsorção, volatilização, fotólise e fotocatalise heterogênea (Reator A).....	70
Figura 22. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema TiO ₂ -UV Reator B - (concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10).....	72
Figura 23. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema ZnO-UV Reator B - (concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10).....	72
Figura 24. Representação esquemática do mecanismo global de degradação fotoquímica de fenol.....	74
Figura 25. Estudo comparativo da eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos em estudo.....	76
Figura 26. Degradação fotoquímica de fenol monitorada por espectroscopia UV-VIS. junto ao reator A através de sistemas heterogêneos.....	77
Figura 27. Degradação fotoquímica de fenol monitorada por espectroscopia UV-VIS. junto ao reator A através de sistemas homogêneos.....	78
FIGURA 28. Monitoramento da Cinética de Degradação de Fenol no Sistema H ₂ O ₂ -UV.....	80
Figura 29. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2 ² para o sistema H ₂ O ₂ /UV.....	84

Figura 30. Espectro UV-VIS de amostras do Licor Negro (UV/H ₂ O ₂) - Licor negro: 300 mL (1:500, v/v); pH: 8,0, H ₂ O ₂ : 1 mL (30%); Oxigênio: 60-70 mLmin ⁻¹	85
Figura 31. Cinética de degradação de Licor Negro no sistema UV/H ₂ O ₂ , Licor negro: 300 mL (1:500, v/v); pH: 8,0, H ₂ O ₂ : 1 mL (30%); Oxigênio: 60-70 mLmin ⁻¹	86
Figura 32. Monitoramento da toxicidade aguda durante a degradação de fenol.....	88
Figura 33. Monitoramento da toxicidade aguda durante a degradação de licor negro.....	88
Figura 34. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2 ²	89
Figura 35. Monitoramento da remoção de fenóis totais.....	91
Figura 36. Monitoramento da remoção carbono orgânico total durante a degradação de ortoclorofenol.....	91
Figura 37. Espectros de absorção para a cinética realizada com o-Clorofenol junto ao sistema TiO ₂ -UV no fotoretor B.....	92
Figura 38. Espectros de absorção para a cinética realizada com o-Clorofenol junto ao sistema ZnO-UV no fotoretor B.....	93
Figura 39. Espectros de absorção para a cinética realizada com o-Clorofenol junto ao sistema H ₂ O ₂ -UV no fotoretor B.....	93
Figura 40. Níveis de H ₂ O ₂ residual encontrados durante a cinética de ortoclorofenol submetido a tratamento fotoquímico junto ao sistema H ₂ O ₂ /UV.....	94
Figura 41. Análise de cloretos realizada junto aos sistemas H ₂ O ₂ -UV; TiO ₂ -UV e ZnO-UV para as cinéticas de Clorofenol 1,0 x10 ⁻³ mol.L ⁻¹	95
Figura 43. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2 ² para a cinética de degradação do Efluente de branqueamento Kraft E ₁	97
Figura 44. Espectros de absorção para a cinética realizada com o Efluente de branqueamento Kraft E ₁	98
Figura 45. Cinética de degradação do Efluente Kraft E ₁ no sistema UV/H ₂ O ₂ ; Volume: 300 mL [1,0x10 ⁻³ mol.L]; pH:8,0; H ₂ O ₂ 15:1;	

Oxigênio: 60-70 mLmin ⁻¹	99
Figura 46. Monitoramento da toxicidade aguda para o ortoclorofenol	100
Figura 47. Monitoramento da toxicidade aguda para o Efluente Kraft E ₁	101

LISTA DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
Tabela 1. Potenciais de alguns oxidantes comuns.....	18
Tabela 2. Coeficiente de absorção molar, estequiometria teórica e rendimento quântico do H ₂ O ₂ e de seu ânion peróxido a 254 nm.....	25
Tabela 3. Rendimentos quânticos do íon oxalato em actinômetro uranil/oxalato a 25°C.....	42
Tabela 4. Atual estados de desenvolvimento de alguns Processos oxidativos avançados.....	45
Tabela 5. Parâmetros de eficiência para os estudos realizados.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS

ppm = partes por milhão (mg.L^{-1})

AOX = Haletos orgânicos adsorvíveis

POA = Processos oxidativos avançados

cm = centímetro

mL = mililitros

L = litros

DQO = Demanda química de oxigênio

DBO = Demanda bioquímica de oxigênio

CF = clorofenol

DCF = diclorofenol

TCF = triclorofenol

PCP = pentaclorofenol

eV = elétron-volt

g = gramas

$h\nu$ = energia luminosa

Kg = kilograma

Min = minuto

O_2 = oxigênio molecular

O_2^\bullet = radical íon superóxido

O_3 = Ozônio

OH^\bullet = íon hidroxila

$\text{OH}\bullet$ = radical hidroxila

SVOC = compostos orgânicos semi-voláteis (COSV)

UV = ultravioleta

VOC = compostos orgânicos voláteis (COV)

$^1 e^-$ = elétron foto gerado

h^+ = lacuna foto gerada

BV= banda de valência do semicondutor

BC= banda de condução do semicondutor

O^{2-}_L = oxigênio do retículo do TiO_2

RESUMO

Neste trabalho realizaram-se estudos tendentes a avaliar o potencial de alguns processos oxidativos avançados (POAs), em relação à capacidade de degradação de substratos químicos de interesse ambiental, especificamente compostos fenólicos.

Preliminarmente, os sistemas $\text{TiO}_2\text{-UV}$, ZnO-UV e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ foram avaliados, utilizando-se uma estratégia multivariada (sistema de planejamento fatorial) que permitiu identificar as condições experimentais ótimas para a degradação de um substrato padrão (fenol, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Estas condições estão representadas por pH 4,0 e 25 mg de semicondutor para o sistema $\text{TiO}_2\text{-UV}$, pH 8,0 e 25 mg de semicondutor para o sistema ZnO-UV e pH 5,5 e relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fenol}$ de 15:1 para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$. Utilizando-se um reator fotoquímico de irradiação superficial, os principais parâmetros cinéticos do processo de degradação de fenol foram medidos, argumentos estes que revelaram o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ como o de melhor eficiência. Nas condições otimizadas, este sistema permitiu a completa degradação de fenol em tempos de reação da ordem de 15 min. Estudos complementares realizados por cromatografia líquida de alta eficiência permitiram a identificação de alguns intermediários de degradação característicos, dentre os que destacam hidroquinona, benzoquinona, pirogalol e pirocatecol. Com base nestas evidências, uma rota mecanística de degradação foi proposta.

Em etapas mais avançadas do estudo, um reator de maior eficiência foi utilizado (sistema de irradiação interna). Neste sistema, estudos de degradação de

fenol, clorofenol, efluente de polpação de madeira (licor negro) e efluente de branqueamento de polpa (kraft E₁), foram realizados. Diversos testes analíticos foram aplicados, visando-se caracterizar a verdadeira extensão do processo de degradação dos resíduos. Dentro deste contexto, resultados satisfatórios foram obtidos nos estudos envolvendo fenol (redução de fenóis totais superior a 90% em 15 min de tratamento), ortoclorofenol (resultados similares aos observados para fenol) e licor negro (remoção praticamente completa das espécies fenólicas em tempos de 15 min). Estudos realizados por meio de bio-ensaio demonstraram a significativa e sistemática diminuição da toxicidade aguda durante o decorrer do tratamento estudado.

Resultados igualmente positivos não foram obtidos para o efluente de branqueamento Kraft E₁, que demonstrou resistência ao sistema H₂O₂-UV. Neste caso, a redução de fenóis totais foi de apenas 50%, após 2 horas de tratamento. De igual forma, o bio-ensaio respirométrico demonstrou ineficiente remoção da toxicidade aguda associada a este resíduo.

Em função dos resultados obtidos, é possível observar que os processos oxidativos avançados aqui estudados representam um elevado potencial de aplicação para o tratamento de resíduos desta natureza química

Palavras chave: Fenol, efluentes papeleiros, processos oxidativos avançados, degradação, toxicidade aguda.

ABSTRACT

In this work the potentiality of some advanced oxidative processes (POAs) toward the degradation of chemical species of environmental relevance (phenolic compounds) was investigated.

Preliminarily, the TiO_2 -UV, ZnO -UV and H_2O_2 -UV systems were evaluated by using a multivariate strategy (factorial design study). By this study, the optimal experimental conditions for degradation of a $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ aqueous phenol solution were established, conditions that are represented by pH 4.0 and 25 mg of semiconductor for the TiO_2 -UV system, pH 8.0 and 25 mg of semiconductor for the ZnO -UV system, and pH 5.5 and a 15:1 H_2O_2 :phenol molar ratio for the H_2O_2 -UV system. Using a superficially-irradiated photochemical reactor the main kinetics parameters of the phenol degradation process were investigated. In these studies, the H_2O_2 -UV system show the best performance, permitting almost total phenol degradation at reaction times of about 15 min. In complementary studies, some intermediate species were identified by high performance liquid chromatography. The identification of hydroquinone, benzoquinone, pyrogallol and pyrocatechol permitted the proposition of a mechanistic route for the phenol degradation process.

In more advanced stages of the work, a photochemical reactor of high photonic yield was used (internal irradiation). With this system, degradation studies involving phenol, chlorophenol, and two effluents from the paper industry (black liquor and bleaching E1 stage) were carried out. Several analytical methodologies were used to characterize the degradation process. Good results were observed in

the degradation study of phenol and o-chlorophenol (total phenols reduction higher than 90% at reaction times of 15 min), and black liquor (almost total removal of phenolic species at reaction times of about 15 min. Using a bioassay, the significantly reduction of acute toxicity during the photochemical treatment was demonstrated.

Resembling positive results were not observed in the studies involving the bleaching effluent (E1). This sample was resistant to the H₂O₂-UV process, showing a degradation of about 50 % of the total phenols content at reaction times of 2 h. Similarly, the respirometric bioassay demonstrated inefficiency of the process in the elimination of the acute toxicity associated with this residue.

In view of the obtained results it is possible to observe that the advanced oxidative processes studied here present a high application potentiality in the treatment of residues of this chemical nature.

Keywords: Phenol, paper effluents, advanced oxidative processes, degradation, acute toxicity.

1º PARTE

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 PALAVRAS PRELIMINARES

A expansão das atividades produtivas e a própria industrialização, quando realizadas sem que se levem em conta os princípios ecológicos e a integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetam sensivelmente o meio ambiente. Violam os ecossistemas, prejudicando ou mesmo destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação, resultando em progressiva deterioração das condições de vida.

Fator fundamentalmente responsável por este desequilíbrio é o fenômeno da contaminação ambiental, resultado de todas as ações ou omissões humanas das quais decorram alterações ambientais capazes de tornar a biosfera menos adequada à vida, ao bem estar e ao progresso sócio econômico do próprio homem.

Considerando, particularmente, a poluição industrial, vista como parte de um conjunto maior de ações poluidoras, o combate e o controle de suas causas e efeitos é preocupação dominante em regiões industrializadas, pois suas implicações extrapolam as análises convencionais de custo/benefício, já que podem comprometer a própria sobrevivência da humanidade.

Nesse sentido, a poluição das águas é uma das principais preocupações da sociedade moderna, que em seu desenfreado impulso consumista acelerado pelo frenético crescimento populacional, começou a entender que estamos perto do fundo do poço.

Por outro lado, nos últimos anos, especialistas de todo o mundo, antevendo uma situação de crise para água no século XXI, insistem em um mesmo argumento: o da premente necessidade de proteção e preservação dos mananciais superficiais e dos aquíferos. Mais que um alerta, advogam em prol das futuras gerações, o sagrado direito da utilização da mais indispensável substância existente na face da terra, que garante a vida e o desenvolvimento da humanidade. Se fazem ou não tempestade em copo d'água, prevendo uma situação dramática, caótica e insustentável em futuro próximo, a qual chegam a rotular de guerra pelas águas, não se pode com certeza precisar. Nesse quadro, porém, uma coisa é certa. Se continuarmos a tratar a água com amadorismo e individualismo, tão comuns em nossos dias, quando a consciência dos valores mais importantes só é adquirida em momentos de carência ou perigo, estaremos em breve à beira do caos. Corre a espécie humana o risco de voltar a um tempo na história, em que as narrativas eram de epopéias de exércitos em luta por causa da água, de civilizações que deixaram de prosperar depois de perdê-la.

Neste contexto, muitos estudos tendentes a desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxidez dos efluentes industriais a fim de evitar tais eventos tem sido realizados.¹ Atualmente, por exemplo, existe uma forte tendência dentro do âmbito industrial pelo estabelecimento de tecnologias limpas, as quais poderiam permitir, em princípio, atingir o estado de descarga zero. Infelizmente, a aplicabilidade deste tipo de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam tecnologias não universalmente disponíveis.² Por este motivo, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais

atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica. Com este propósito, muitas técnicas tem sido desenvolvidas.³⁻⁵ A incineração, por exemplo, se constitui como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de espécies contaminantes. No entanto, a sua utilidade é bastante discutida, fundamentalmente por que pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (tipicamente, dioxinas).⁶⁻⁹ Outras alternativas, que se fundamentam em processos de transferência de fases (ex.: adsorção, precipitação, e "air-stripping"), mostram-se bastante eficientes em relação à depuração de efluentes, com custos relativamente baixos.^{10,11} Entretanto, existe uma forte tendência por evitar este tipo de processos, principalmente por que não permitem a eliminação das substâncias contaminantes, mas apenas a transferência para uma nova fase. A disposição destas novas fases, nas quais os contaminantes encontram-se concentrados, continua sendo um problema de difícil solução. Motivos similares tem impedido a proliferação de processos baseados na utilização de membranas. Estudos na área de tecnologia de polímeros têm contribuído com um grande número de novos materiais, que viabilizam a utilização de processos de ultra-filtração.^{12,13} Contudo, por se tratar de processos não destrutivos, o problema da disposição final continua latente.

Tratamentos baseados em processos biológicos são freqüentemente utilizados, já que permitem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O ou CH₄ e CO₂, com custos relativamente baixos.^{14,15} Contudo, Trata-se de procedimentos que requerem um longo tempo de execução para que o efluente alcance os padrões exigidos. Novas tendências dentro desta área de pesquisa incluem a utilização direta de enzimas imobilizadas.¹⁶

Dentre os novos métodos desenvolvidos com o objetivo de remediar efluentes industriais, destacam-se os processos oxidativos avançados.¹⁷⁻²⁶ As vantagens mais significativas deste tipo de procedimentos estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (ex.: compostos organoclorados, lignina, 2,4-D, etc), sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais enérgicos e mais poluentes.²⁷⁻³⁰

A principal desvantagem encontrada no atual nível de desenvolvimento dos POAs esta relacionada com a dificuldade do tratamento de efluentes com elevada carga orgânicas (em média, acima de 100 ppm), por esta razão muitos POAs encontram suas maiores aplicações em processos complementares ou de polimento.

1.2 FENÓIS E CONGÊNERES. ASPECTOS AMBIENTAIS

Fenóis e congêneres presentes em ambientes aquáticos podem possuir diversas origens, como indústrias de plásticos e corantes, processamento de polpa de madeira, extração de petróleo ou como produtos de degradação de pesticidas. A produção mundial de Fenol vem aumentando continuamente, chegando a atingir nesta última década, nos Estados Unidos, mais de 1900 milhões de Kilogramas.³²

Por outro lado, efluentes contendo compostos fenólicos são extremamente nocivos ao meio ambiente aquático. Mesmo em baixos níveis, os compostos fenólicos conferem à água, aroma e gosto caracteristicamente irritantes e tóxicos. Em maiores concentrações, provocam causticações da pele e das mucosas, em função do seu efeito degenerativo de proteínas. A absorção de quantidades maiores de fenol leva a

danos aos rins, fígado e coração. A toxicidade é relativamente alta em peixes e é indicada na faixa de $1\text{--}63\text{ mgL}^{-1}$.³³

Os fenóis, em comparação a outros compostos aromáticos, são de solubilidade relativamente elevada em água. A solubilidade depende do pH, aumentando sensivelmente em ambientes alcalinos. Sob condições naturais, o fenol é de degradação relativamente fácil, enquanto que na água subterrânea é verificada uma alta persistência. Em função desta alta solubilidade ($C_s = 67\text{ gL}^{-1}$ a 20°C e pH 6,0), e a conseqüente elevada mobilidade, as impurezas do solo podem ter como consequência uma contaminação da água subterrânea.³³

Devido às suas toxicidades a USEPA (United States Environmental Protection Agency) e a Comunidade Européia tem incluído muitos fenóis, comumente nitrofenóis e clorofenóis, em suas listas de poluentes prioritários. A legislação da Comunidade Européia tem declarado que a concentração máxima admissível de Fenóis totais em águas para abastecimento é de $0,5\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ e $0,1\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ para fenóis individuais, enquanto que o limite em águas destinados ao banho é de $5\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$.^{33,36} No Brasil, a resolução CONAMA 020/86 estabelece limites para alguns compostos fenólicos.³⁷ O artigo 21 desta resolução estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente no corpos d'água, com índice de fenóis máximos de $0,5\text{ mg.L}^{-1}$. A mesma resolução estabelece em seu artigo 4º, que os limites para águas de classe 1 e classe 2 são respectivamente $0,001\text{ mg.L}^{-1}$ e $0,3\text{ mg.L}^{-1}$

No âmbito da indústria de papel e celulose, o processo de polpação mas comumente utilizado, o processo Kraft, é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor e sólidos suspensos, e baixas

concentrações de oxigênio dissolvido.⁴² Posteriores etapas de branqueamento, universalmente realizadas através de cloração, levam à formação de um grupo de compostos de estrutura diversa, denominados “cloroligninas”. Os efluentes resultantes deste processo de branqueamento são fortemente coloridos e contém muitas substâncias orgânicas, principalmente fenóis clorados, as quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos e alta resistência à degradação microbiana.^{33,34,38} Mais de 300 compostos orgânicos têm sido detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (ex. fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol, dioxinas, etc.).³⁸⁻⁴²

Diferentes métodos para tratamento de efluentes contendo estes contaminantes têm sido propostos. A escolha do tratamento adequado depende do nível de concentração do fenol, da eficiência do processo, da facilidade de controle, da segurança e do custo.⁴⁴

Infelizmente, na maioria das vezes a concentração de Fenol é muito alta para tratamentos biológicos diretos, exigindo muito tempo para alcançar eficiências não muito regulares, documentando por exemplo a biodegradação em mais de 30 dias de tratamento.^{15,45}

O desenvolvimento de processos acessíveis e eficientes para o tratamento de efluentes com níveis reduzidos de fenóis ou derivados são de grande interesse para as atividades industriais. Numerosos processos têm sido estudados, como as oxidações químicas,⁴⁴ tratamento eletroquímico,⁴³ oxidação por via úmida,⁴⁶⁻⁵⁴ oxidação fotocatalítica,⁵⁵⁻⁶⁰ oxidação foto-eletroquímica,⁴³ processos em condição supercrítica⁶¹ e

incineração.³⁹ Alguns destes processos necessitam de condições termodinâmicas drásticas ou de grande consumo de energia sendo por isso de alto custo.

De qualquer forma, a oxidação de uma solução aquosa diluída de poluentes orgânicos usando oxigênio ou ar durante uma catálise homo ou heterogênea tem sido bastante documentado como um processo alternativo, no qual compostos orgânicos são oxidados a CO_2 e H_2O em fotoreatores.^{60,64-67}

1.3 PROCESSOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS

A poluição das águas é devida tanto pela infecção microbiana quanto pela presença de materiais orgânicos e inorgânicos, inclusive produtos químicos nocivos. Devido à extrema complexidade dos efluentes, principalmente os industriais, e à diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, uma vez que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados a uma grande gama de resíduos. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas.

A figura 1 esquematiza de uma maneira geral, os principais métodos disponíveis para o tratamento de efluentes.

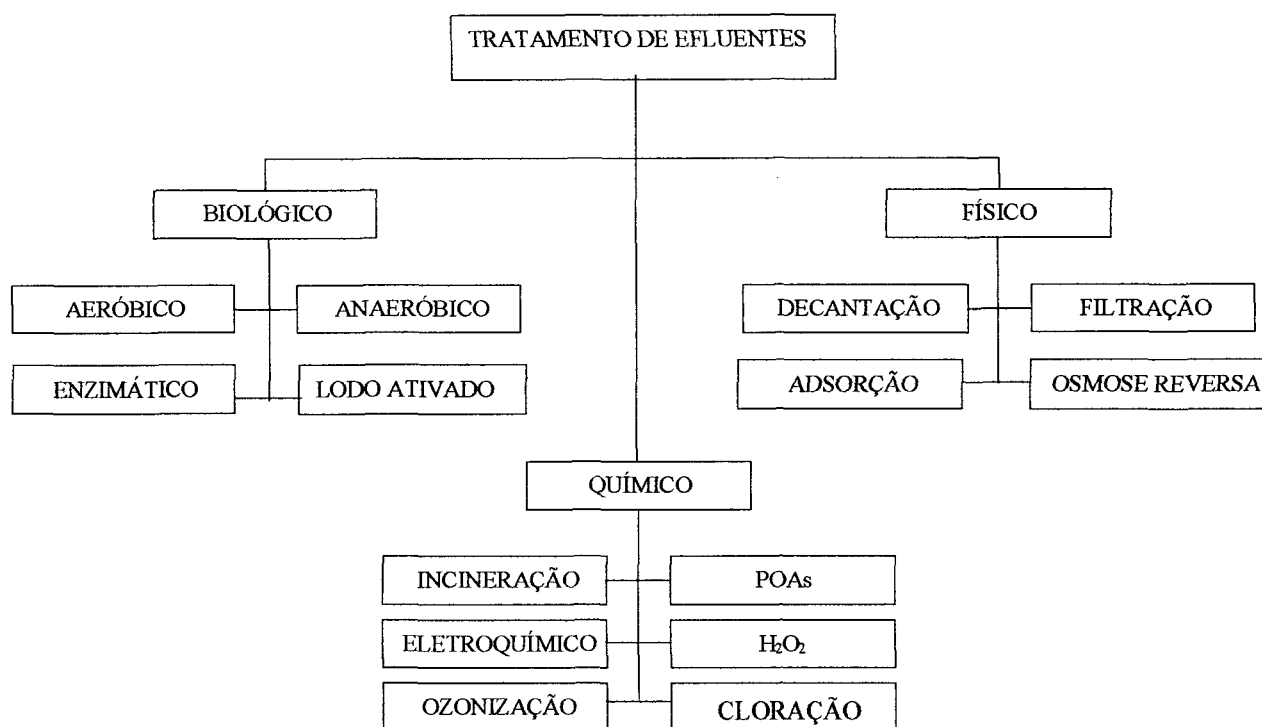


Figura 1. Processos disponíveis para o tratamento de resíduos industriais

1.3.1 PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os tratamentos baseados em processos biológicos são sem dúvida os mais freqüentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes transformando compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos. Basicamente, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização de compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e manutenção de microorganismos. Dependendo da natureza doceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO₂ e H₂O, oceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos

anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2).

A principal aplicação deste tipo de processo está orientada à remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT).

Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia e da biotecnologia tem propiciado muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes. Assim, a biorremediação através da aplicação de microorganismos selecionados, capazes de biodegradar espécies tóxicas, vem apresentando resultados positivos. Avanços mais recentes, relacionados com o microencapsulamento e a liberação controlada de microorganismos, aparecem como boa alternativa para o tratamento de resíduos industriais e para a remediação de solos contaminados. Enzimas peroxidases ou fenoloxidasas podem, por exemplo, agir especificamente em poluentes orgânicos recalcitrantes diretamente ou transformando-os em produtos susceptíveis a tratamentos secundários.⁶⁸⁻⁷⁴

1.3.1.1 PROCESSOS AERÓBIOS

Fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial são representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos a ação de consórcios de microorganismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica, não são suficientemente reduzidos. Problemas associados à perdas de substratos tóxicos por volatilização também têm sido relatados.

Empregando um processo aeróbio, Commandeur e colaboradores⁷¹ observaram degradação da ordem de 95% para vários bifenilos policlorados. Utilizando o microorganismo *Alcaligenes sp.*, Kindaria e colaboradores⁷² obtiveram bons resultados na degradação de macromoléculas de clorolignina, empregando o fungo *Phanerochaete chrysosporium*.

1.3.1.1.1 SISTEMA DE LODOS ATIVADOS

Dentro do contexto dos processos aeróbios cabe ao sistema de lodos ativados um lugar de destaque, principalmente devido à sua versatilidade e alta eficiência. Neste processo, os microorganismos apresentam capacidade de transformar as substâncias orgânicas em biomassa e CO₂. As formas orgânicas nitrogenadas são transformadas em íons amônio e nitrato, enquanto que as espécies fosforadas em ortofosfato.

Este sistema opera com pouco substrato, sendo capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração. No lodo existe um variado consórcio de microorganismos, o que pode favorecer a degradação de um grande

número de compostos. Uma importante característica do processo por lodos ativados é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente.

A figura 2. mostra um esquema simplificado de uma estação de tratamento por lodos ativados. O processo consiste basicamente de:

- I. Tanque de aeração. Neste compartimento o efluente é introduzido e misturado com o lodo ativado, ocorrendo a oxidação da matéria orgânica.
- II. Tanque de sedimentação. Ocorre a sedimentação dos flocos microbianos, produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração.

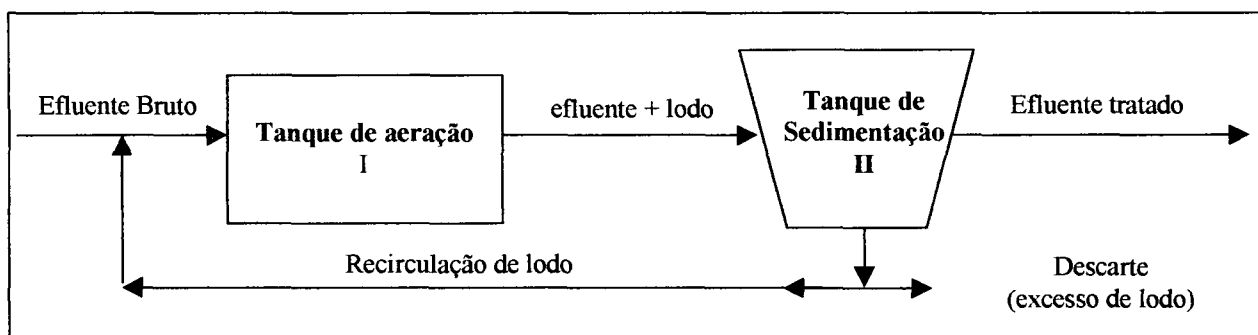


Figura 2. Esquema simplificado de uma ETE por sistema de lodos ativados

Os flocos de lodo ativado são constituídos principalmente de bactérias. Com a diminuição do nível de oxigênio no floco, o que acontece na fase de sedimentação, a atividade das bactérias aeróbias decresce. Como a região interna do floco é relativamente grande, a difusão de oxigênio é pequena, o que favorece o

desenvolvimento de bactérias anaeróbias, como as metanogênicas. Assim, o processo por lodo ativado pode desenvolver um tratamento mais apurado, combinando reações aeróbias e anaeróbias.^{42,43}

Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodo ativado, são o alto custo de implementação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa), que também adsorve metais o que dificulta a sua disposição final. Existe uma forte tendência pela reutilização da biomassa para os mais diversos fins (ex. como complemento na indústria da construção civil). Entretanto, estudos mostraram uma grande capacidade deste material para a adsorção de compostos orgânicos diversos, o que poderia inviabilizar esta utilização. Jacobsen e colaboradores por exemplo, demonstraram que aproximadamente 50% do pentaclorofenol pode ser retido por adsorção nos lodos ativados, quando o período de tratamento é menor que 3 dias.⁷³ Com maiores tempos de tratamento a biodegradação acontece, diminuindo a quantidade de material adsorvido.

1.3.1.2 PROCESSOS ANAERÓBIOS

Os processos anaeróbios são aqueles em que utilizam-se microorganismos que proliferam na ausência de oxigênio. A biodegradação sob condições anaeróbias tem despertado muito interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certas bactérias para transformar um grande número de compostos recalcitrantes em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microorganismos

aeróbios. Uma importante alternativa do emprego dos processos anaeróbios, está representada pela utilização de bactérias metanogênicas. Estas bactérias possuem um sistema enzimático que permite, além da degradação de substratos de interesse, a produção de metano. Outras vantagens dos sistemas anaeróbios correspondem à baixa produção de lodos, alta eficiência na remoção de toxicidade aguda e crônica e formação de H_2S . Esta última característica é bastante interessante, uma vez que permite a remoção de metais pesados por precipitação. O processo, embora bastante complexo, pode ser descrito como uma fermentação de óxido-redução, que leva à formação de metano e CO_2 .⁴²

A degradação anaeróbia de fenol e de clorofenóis tem sido alvo de vários estudos, tendo sido recentemente reportado a degradação de mais de 90% de fenol e clorofenóis como DCP, TCP e PCP em tempos da ordem de 30 e 40 dias de tratamento.^{11,14,15}

1.3.1.3 PROCESSOS ENZIMÁTICOS

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes. Dentro deste contexto, cabe às enzimas lignolíticas (*lignina peroxidase* e *manganês peroxidase*) um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes. O emprego de processos enzimáticos, entretanto, somente será

economicamente viável, se as enzimas forem imobilizadas. *Peroxidase* imobilizada tem-se mostrado eficiente no tratamento de clorofenóis.⁶⁸

As enzimas ligninolíticas podem ser obtidas com relativa facilidade a partir de culturas de fungos de decomposição branca (ex. *P. chrysosporium*, *T. villosa*, *T. versicolor*), muitos dos quais proliferam com facilidade, inclusive em ambientes adversos (ver figura 3). Estudos recentes revelaram a remoção de 100% de 2,4 DCF e de 75-80% de PCP em 5 e 24 horas de tratamento, respectivamente, utilizando-se colônias de *coriolus versicolor*.



Figura 3. Fungo *T. versicolor* proliferando em madeira

A baixa especificidade das enzimas ligninolíticas representa uma vantagem extremamente importante, particularmente para o tratamento de resíduos que contém uma grande variedade de espécies químicas. Além de lignina, estas enzimas têm sido utilizadas com sucesso na degradação de inúmeros poluentes ambientais, dentre os quais destacam-se fenol, clorofenóis e compostos organoclorados em geral.⁶⁷⁻⁷⁰

Alguns pesquisadores descreveram a utilização de enzimas polifenol oxidase imobilizadas em quitosana na biorremediação de efluentes fenólicos. Os estudos revelaram algum potencial na redução de toxicidade e DQO, entretanto a cor do efluente não reduz significativamente.⁶⁸ Kowalska e colaboradores obtiveram 36% de biodegradação de fenol (37 ppm) através de ultrafiltração em membranas com microorganismos selecionados.⁶⁹

1.3.2 PROCESSOS FÍSICOS

De maneira geral, os tratamentos físicos são caracterizados por processos de separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes e adsorção) e processos de separação molecular, isto é, processos de filtração fundamentados na utilização de membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise). Este tipo de procedimentos permite uma efetiva depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Embora o volume seja significativamente reduzido, a disposição destas novas fases, em que os poluentes encontram-se concentrados, continuam sendo um problema grave. Apesar da eficiência destes sistemas se mostrar elevada, os problemas associados à perda de atividade tornam os procedimentos economicamente

inviáveis. Apesar disto, a utilização de métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento final do processo possui extrema importância.

Uma aplicação interessante dos processos físicos ocorreu recentemente. Barreiras adsorventes e de contenção foram aplicadas no auxílio à remediação das contaminações com petróleo junto a Refinaria Duque de Caxias (Baia de Guanabara, RJ) e Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Rio Iguaçu, Araucária, PR). Neste último caso, oito barreiras foram necessárias para completa contenção do óleo.

Estudos sobre a eliminação de clorofenóis e nitrofenóis através de adsorção em filmes e filtros de carvão ativado têm sido reportados⁷⁴⁻⁷⁷. Alguns dos resultados são promissores, fornecendo eficiência de remoção da ordem de 90 a 95% de efluentes contendo compostos fenólicos em 24 horas de tratamento. Estes sistemas usualmente são operados em SBR. (sequencing batch reactor).⁷⁴

1.3.3 PROCESSOS QUÍMICOS

Os tratamentos químicos têm sido investigados para vários tipos de efluentes, principalmente para tratamentos de resíduos resistentes à degradação biológica.⁴ Dentro do variado conjunto de alternativas químicas a cloração pode ser destacada com bastante mérito, principalmente em função da sua utilidade como agente de desinfecção. O maior avanço histórico na desinfecção das águas foi sem dúvida a introdução de cloro como hipoclorito de sódio. O cloro, adicionado em concentrações de 1 a 3 ppm, é atualmente largamente utilizado para desinfetar os suprimentos de água

potável e de piscinas. Este tem sido o fator mais importante na prevenção da transmissão de doenças originadas da água. Contudo, a cloração não é de todo adequada contra a maioria dos poluentes químicos, os quais incluem metais pesados tóxicos, diversos ânions, solventes orgânicos como hidrocarbonetos e clorocarbonetos, agrotóxicos na forma de pesticidas e herbicidas ou produtos de decomposição tais como dioxinas. Também a cloração de água doce pode causar a formação de trihalometanos (THM), tais como o clorofórmio, CHCl_3 e outras formas cloradas.⁷⁸⁻⁸¹

1.3.3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos.¹⁷⁻²⁸ O alto potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$), permite o ataque à substâncias orgânicas, subtraindo dela átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações. A tabela 1 apresenta o potencial de alguns agentes oxidantes comuns, dentre os quais, o próprio radical hidroxila.

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando-se ozônio ou peróxido de hidrogênio como oxidantes.⁹⁵ Nestes, a degradação das espécies poluentes se verifica em uma única fase e desta forma, o processo em geral pode ser denominado homogêneo. Quando outras fontes de agente

oxidante são utilizadas, mais especificamente semicondutores, o processo denomina-se heterogêneo.

Tabela 1. Potenciais de alguns oxidantes comuns

Espécie	Potencial de oxidação (Volt)
F	3,06
OH•	2,8
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
KmnO ₄	1,67
Cl ₂	1,36

Um dos principais fatores limitantes para o emprego dos POAs corresponde ao nível de concentração dos poluentes. Estudos recentes sugerem que de uma forma geral, poluentes orgânicos podem ser tratados por POAs quando apresentarem até 5 g.L⁻¹ de carbono orgânico dissolvido. Acima destes níveis, efeitos secundários, principalmente aqueles relativos a absorção de radiação e consumo de agente oxidante, tornam-se críticos. Neste caso, outros processos químicos mais energéticos podem ser empregados. A oxidação por via úmida, por exemplo, promove a destruição de compostos orgânicos em concentrações de até 200 g.L⁻¹, em condições especiais de temperatura (130-300°C) e pressão (0,5-20 Mpa). A capacidade de alguns processos químicos de tratamento, em função da carga orgânica contida no resíduo, é apresentada na figura 4. ⁷⁸

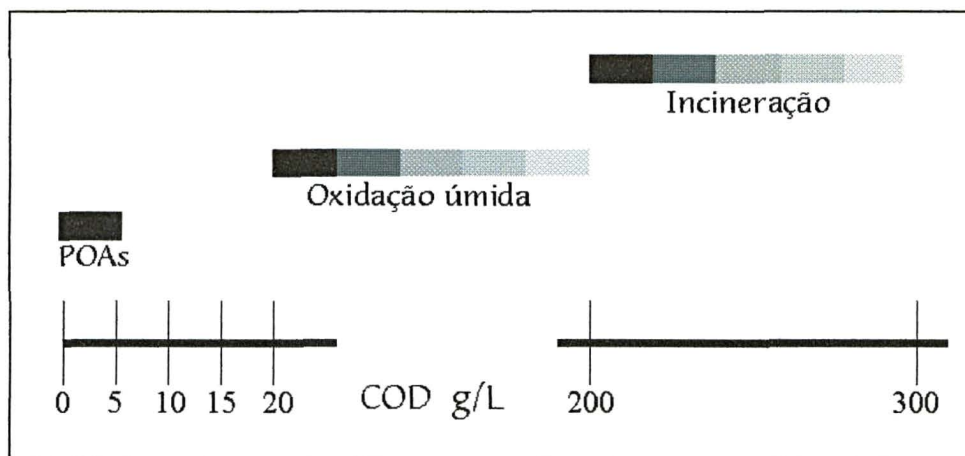


Figura 4. Limites de tratabilidade de alguns processos químicos

1.3.3.1.1. TRATAMENTO POR ULTRA-SOM

Esta técnica fundamenta-se na clivagem da molécula de água por meio de ultra-som, com formação de radical hidroxila (equação 1).



Ince e colaboradores,⁸³ estudaram a eficiência do método para a decomposição do 2, 3 e 4-clorofenol. Obtiveram uma degradação de 99% do composto em 6 horas de tratamento, enquanto Pétrier e colaboradores alcançaram 80% de eficiência de degradação no tratamento de fenol $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.⁸⁴ É importante salientar que compostos intermediários não foram completamente mineralizados pelo processo. A faixa limite de tratabilidade varia entre 10^{-9} e $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3.3.1.2. TRATAMENTO RADIOLÓGICO

O tratamento com raios gama emitidos por cobalto radioativo tem sido testado para a destruição de compostos organoclorados e remediação de efluentes papaleiros. O processo de degradação dos poluentes pode ocorrer por dois caminhos: por degradação direta (interação com a radiação gama) ou por degradação indireta, mediante radicais hidroxila criados pela decomposição da água.

Hilarides e colaboradores⁸⁵ estudando a degradação do composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina em amostras sólidas, observaram uma redução de 99% utilizando radiação de 800 kGy.

Uma grande desvantagem do método radiológico é a produção de lixo radioativo. Desta forma, o método no momento, não tem sido alvo de grandes investimentos.

1.3.3.1.3 OZÔNIO

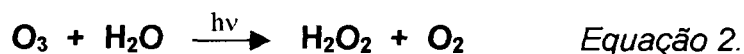
Ozônio é um agente oxidante muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Trata-se de um agente que possui dois tipos de mecanismos de reação: reação direta, por cicloadição ou adição eletrofílica, e reação indireta, envolvendo o radical hidroxila formado pela sua decomposição em meio alcalino.⁹⁴

A reação indireta é mais eficiente, pois o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^\circ=+2,8\text{ V}$) é mais elevado que o do ozônio molecular ($E^\circ=+2,07\text{V}$), podendo assim, promover oxidação mais energética. Além do mais, os radicais hidroxila reagem não seletivamente com quase todo tipo de substância. Desta forma, o emprego do ozônio através da via indireta tem despertado bastante interesse.^{43,94,95}

Recentemente, Kunz e colaboradores realizando testes com efluentes papaleiros obtiveram redução de 12% de carbono orgânico total, 70% de fenóis totais e 35% da cor, Após 60 minutos de ozonização.⁴⁰

1.3.3.1.4 POAs PELO MÉTODO O₃/UV

O radical hidroxila pode ser gerado a partir da irradiação UV do ozônio, na presença de água (equações 2 e 3). Além do radical hidroxila, outras espécies oxidantes também são geradas, as quais podem conduzir à oxidação de substratos orgânicos via ataque indireto.^{94,95}



1.3.3.1.5. POAS PELO MÉTODO $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Este processo, também denominado como "Reação de Fenton", permite a geração de radical hidroxila a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos (equação 4).



Este processo só é efetivo em valores de pH ácidos (entre 2 e 4). Tais limitações de pH dificultam a aplicação da técnica, além de requerer um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico (ex. coagulação, sedimentação e filtração).^{86,87}

Quando associado ao processo acima utiliza-se radiação ultravioleta, o processo denomina-se "foto-Fenton". Numerosos trabalhos sobre a degradação de poluentes prioritários através deste processo têm sido publicados. Recentemente Araña e colaboradores obtiveram durante o tratamento de uma solução fenólica de concentração 1g.L^{-1} uma redução de 90% de carbono orgânico total.⁸⁶

1.3.3.1.6. POAS PELO MÉTODO $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Radicais hidroxila também podem ser gerados pela interação do peróxido de hidrogênio com radiação UV (equação 5).



Equação 5.

Este método têm-se mostrando eficiente na degradação de vários poluentes orgânicos.⁸⁸⁻⁹⁷ Muitos estudos tem-se efetuado a respeito da aplicabilidade desta técnica como sistema de pré tratamento de efluentes. Pesquisas recentes reportam por exemplo a degradação de pentaclorofenol (PCP) $0,15 \text{ molL}^{-1}$ em 5 minutos de tratamento, utilizando-se uma concentração de H_2O_2 correspondente a $6,68 \text{ molL}^{-1}$.⁹⁰

1.3.3.2 ASPECTOS MECANÍSTICOS DA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

Dentre os métodos de fotooxidação química compreendidos entre os processos homogêneos, o sistema fotoperóxido ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é sem dúvida um dos mais amplamente estudados, desta forma, destacamos alguns detalhes relativos aos mecanismos envolvidos no processo.

Existem atualmente inúmeras aplicações do peróxido de hidrogênio como agente oxidante auxiliar na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo a prevenção de odores de sulfetos de unidades de coleta e tratamento, remoção de sulfitos, hipocloritos, nitritos, cianetos, etc.⁹⁴⁻⁹⁸ Na presença de luz UV entretanto, o potencial de oxidação do sistema aumenta significativamente, devido à formação do radical hidroxila.

A produção de radical hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio envolve a quebra de uma ligação O-O do tipo σ (sigma) de alta energia ($48,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), necessitando desta forma, a utilização de radiação de energia com comprimento de onda da ordem de 254 nm. O resultado é uma cisão homolítica em uma única etapa, produzindo para cada mol do oxidante 2 mols de radical hidroxila, o que implica um rendimento quântico próximo a 1, como mostra a tabela 2. O mecanismo do processo que ocorre através da absorção de radiação ultravioleta de 254 nm (equação 5) é conhecido há muitas décadas, entretanto somente encontrou aplicações limitadas devido ao baixo coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio a 254 nm ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), onde a emissão das lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio está localizada.⁹⁷ Entretanto, com o desenvolvimento de lâmpadas de média e alta pressão, ou outras fontes de radiação como os arcos Xe-Hg ou as lâmpadas excimer (complexos de moléculas que possuem estados excitados pouco definidos que emitem radiação em 172, 160, 185 e 190 nm), vem chamando a atenção de um grande número de pesquisas gerando um novo universo de aplicações.⁹⁶ Alguns estudos envolvem sistemas que usam como fonte de radical hidroxila a própria água, através da sua fotólise que exige obviamente altos níveis energéticos, da ordem de 172 nm,⁹⁸ como descrito pela equação 6.



Estudos recentes destacam por exemplo, que a taxa de fotólise de uma solução aquosa de H_2O_2 é dependente do pH e aumenta quanto mais alcalina for a condição utilizada.⁹⁴ O que se deve principalmente devido ao alto coeficiente de absorção molar do ânion peróxido em 254 nm, conforme expresso na tabela 2 e nas equação 7 e 8.

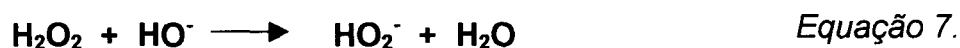


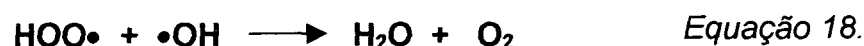
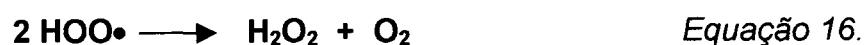
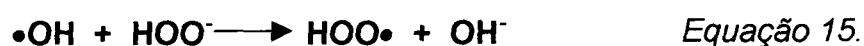
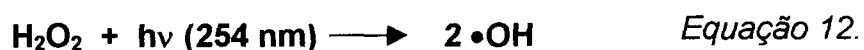
Tabela 2. Coeficiente de absorção molar, estequiometria teórica e rendimento quântico do H_2O_2 e de seu ânion peróxido a 254 nm.

	$\epsilon (254 \text{ nm}) (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Estequiometria	Φ
H_2O_2	18,6	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HO}\bullet$	0,98
HO_2^-	240	-	-

Os radicais hidroxila gerados podem oxidar compostos orgânicos (RH) segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons (equação 9); transferência de elétrons (equação 10) e adição radicalar (equação 11).



Os passos seguintes dos mecanismos de oxidação compreendem uma série de reações de propagação de radicais livres até a oxidação completa do poluente, que muitas vezes se traduz na sua conversão a moléculas de CO₂ e H₂O. As equações 12 a 19 representam um mecanismo genérico proposto para a oxidação de um hidrocarboneto (RH):



As equações 14,15,16 e 17 representam etapas determinantes que podem desfavorecer o processo uma vez que promovem vias diferentes daquela relativa a formação do radical hidroxila. A equação 17 especificamente, representa um processo de inibição devido a excesso de radical hidroxila. Neste contexto, alguns autores reportam que os níveis do agente oxidante devem ser próximos ao estequiométrico.^{94,96}

Outro aspecto que pode resultar em diminuição da eficiência do processo está relacionado com a presença de “scavengers”. Isto é, espécies que podem capturar os radicais hidroxilas fotoquimicamente gerados. Os íons carbonato são importantes representantes deste fenômeno, representado pelas equações 20 e 21, que evidenciam a formação do radical carbonato de menor potencial de oxidação que o do radical hidroxila.⁹⁷



1.3.3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A Fotocatálise Heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), sendo uma das mais promissoras no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico (ex. TiO_2 , ZnO , CdS , etc.), com energia maior ou igual à do seu "band gap", de maneira a provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies químicas presentes. O processo parece possuir interessantes vantagens, principalmente relacionadas às altas taxas de degradação obtidas na destruição de vários tipos de compostos tóxicos e recalcitrantes, dentre os quais se incluem o Fenol⁹⁹⁻¹⁰² clorofenol^{103,104} e Pentaclorofenol^{57,90}, etc.

Atualmente, a maior dificuldade que a fotocatálise enfrenta para atingir os níveis de comercialização estão representados pela ampliação de escala. Isto é, sair da escala de bancada, chegar a fase piloto e finalmente industrial, parece ser ainda um grande desafio. Utilizando reatores de até 5 L de volume, soluções aquosas de fenol foram completamente oxidadas em menos de duas horas de tratamento.¹⁰⁵ Já quando o substrato utilizado foi uma amostra real de derivados de petróleo brasileiro em água do mar, a taxa de degradação alcançou níveis de 90%, em 7 dias de fotocatálise.¹⁰⁵

1.3.3.3.1 ASPECTOS MECANÍSTICOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise teve origem a aproximadamente 20 anos, sendo reconhecida pela primeira vez como uma tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental em 1983, quando foi demonstrada a mineralização do clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de uma suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido apontada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação.¹⁰⁷

Atualmente a fotocatalise heterogênea usando semicondutores poderia ser aplicada á poucos compostos e misturas e com um custo relativamente igual ao de tratamentos convencionais. Para sua aplicação numa faixa mais ampla, ainda se fazem necessários maiores estudos nesta área para que, um conhecimento mais profundo dos mecanismos envolvidos, permita a otimização do processo e a viabilização de tratamentos em grande escala. Enquanto muitos estudos têm sido realizados sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação destes processos ainda não foi completamente elucidado, principalmente no que diz respeito ao iniciador do processo fotocatalítico de oxidação. Duas são as possibilidades; ou o substrato orgânico é oxidado pela lacuna fotogerada (via direta) ou pela interação com o radical hidroxila que resulta da reação entre a lacuna e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor. O envolvimento de outras espécies oxidantes, como por exemplo o oxigênio singlete ou o ânion radical superóxido, também vem sendo investigados. Outro ponto ainda não elucidado é a fase em que ocorre a fotooxidação;

se em solução, nas vizinhanças do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semicondutor. Existem ainda, algumas dúvidas com relação à participação da água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos.¹⁰⁶

1.3.3.3.1.1 MECANISMO GERAL DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

a) EXCITAÇÃO

A primeira etapa do processo fotocatalítico inicia-se com a absorção de fótons pelo semicondutor (SC), gerando-se os pares elétron/lacuna (e^-/h^+). A energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do "band gap" do semicondutor, de maneira a permitir uma transição eletrônica (excitação) que se caracteriza pela promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Esta transição eletrônica leva à formação de sítios oxidantes e redutores (equação 22), capazes de catalisar reações químicas, conforme ilustrado na figura 5.



b) RECOMBINAÇÃO

A recombinação é um processo termodinamicamente favorável, caracterizado principalmente pela interação eletrostática do par e^-/h^+ . Este processo é um importante fator limitante, o qual está diretamente relacionado com o rendimento quântico e necessariamente afeta a taxa de degradação do substrato poluente.

A equação 23 representa o processo de recombinação. Observa-se que quando esta ocorre a energia potencial elétrica é transformada em energia térmica, que dissipa-se através da superfície do semicondutor.

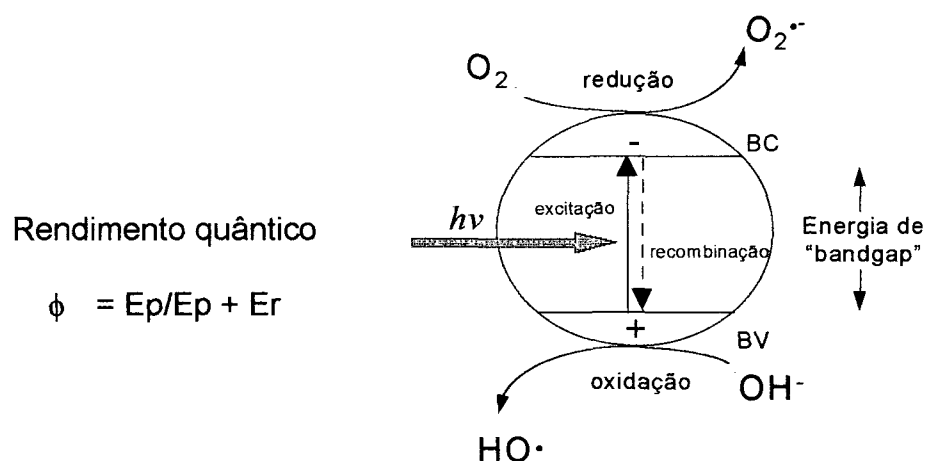
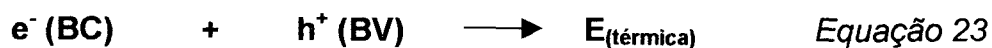


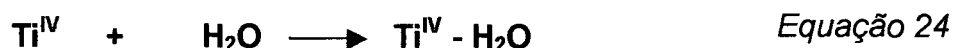
Figura 5. Representação do processo fotocatalítico



O rendimento quântico do sistema (ϕ) caracteriza-se pela relação entre o número total de elétrons promovidos (E_p) e a soma do mesmo com o número de elétrons recombinados E_r . O rendimento quântico será máximo (1 ou 100%), quando nenhum elétron se recombinar, garantindo a coexistência da entidade par e^-/h^+ .

c) ADSORSÃO

Os processos de adsorção e dessorção são determinados pelas propriedades do adsorvente e do soluto (adsorbato). Vários fatores relativos à estrutura do soluto são relevantes, entre eles, o comprimento da cadeia, estrutura do anel e grupos polares. Além de características do adsorvente e do adsorbato, fatores externos também afetam o processo de adsorção tais como pH, temperatura e agitação. Neste contexto, o pH, através da presença de prótons ou íons hidroxila, pode garantir reatividades diferenciadas. No TiO_2 , por exemplo, existe uma interação entre o semicondutor e a água como representado nas equação 24 e 25 e na figura 6.



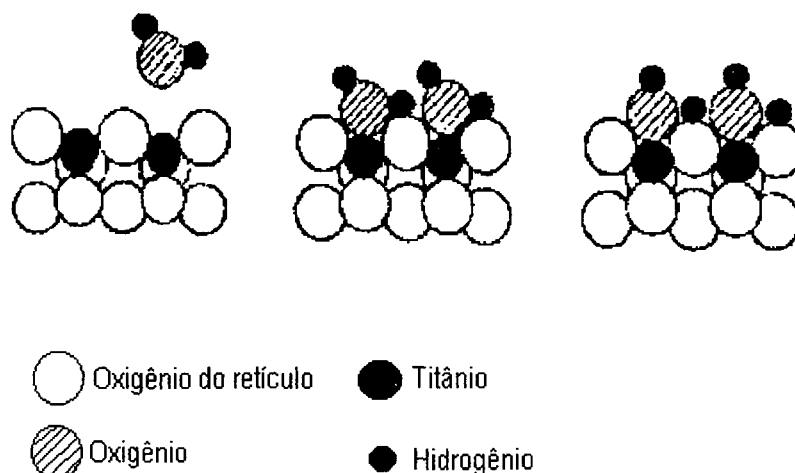


Figura 6. Adsorção dissociativa da água na superfície do TiO_2

Quando o átomo de oxigênio da molécula de água aproxima-se do átomo de titânio da superfície (a) forma-se um complexo representado em (b). Na adsorção dissociativa, o átomo de hidrogênio da molécula de água migra para o átomo de oxigênio adjacente no retículo do óxido.¹⁰⁷

A adsorção dissociativa ocorre primariamente em sítios de defeitos (vide figura 7) onde a adsorção molecular favorece o átomo de titânio próximo ao defeito, por esta razão, o comportamento de adsorção de uma superfície de TiO_2 livre de defeitos é bem diferente da superfície real, na qual a presença de defeitos conduz a uma maior atividade fotocatalítica. A superfície livre de defeitos é composta de colunas de átomos de oxigênio ligados em ponte com os átomos de titânio. Dois tipos de sítios podem ser produzidos pela remoção de um átomo de oxigênio da ponte ou um átomo de oxigênio do retículo do TiO_2 .

Compostos orgânicos, representado por "R" na equação 26. também podem ser adsorvidos nos sítios ativos do semiconductor.

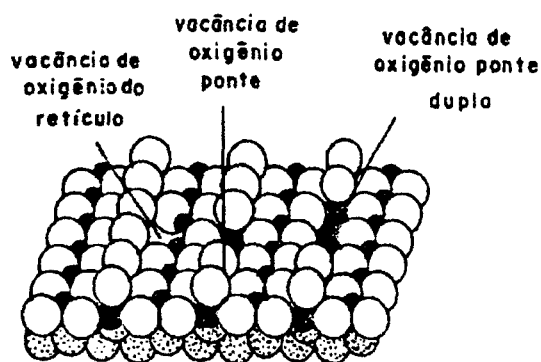
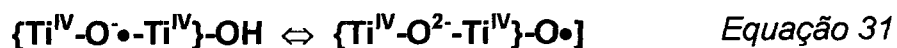
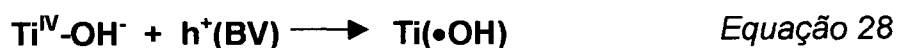
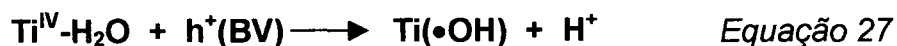


Figura 7. Modelo estrutural da superfície de TiO_2

d) MANUTENÇÃO DAS CARGAS

Os processos de transferência de elétrons foto gerados podem envolver centros de Ti^{IV} , reduzindo-os a Ti^{III} (equações 27 a 31). Por outro lado, grupos hidroxila adsorvidos, bem como substratos orgânicos, podem gerar espécies radicalares altamente reativas, dentre as quais destacamos o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), cuja presença no meio reacional foi detectada por EPR.^{105,108} A formação deste radical deve processar-se através do equilíbrio complexo apresentado na equação 31.



Como observado na figura 8, o verdadeiro trapeador de elétron parece ser o átomo de oxigênio do retículo, cuja interação adsorptiva poderá viabilizar dois mecanismos de oxidação. O mecanismo direto e o indireto.

1.3.3.3.1.2. MECANISMO DIRETO

À interação de um substrato diretamente com sítios ativos do semiconductor atribuímos o nome de mecanismo direto (equação 32). O processo ocorre quando a lacuna fotogerada reage diretamente com o composto orgânico.

A figura 8, ilustra uma proposta para degradação fotocatalítica do Fenol.¹⁰⁷ Observa-se, como descrito anteriormente, a participação do oxigênio como trapeador de elétrons, gerando inicialmente uma forma radicalar em equilíbrio com o fenol íon radical.



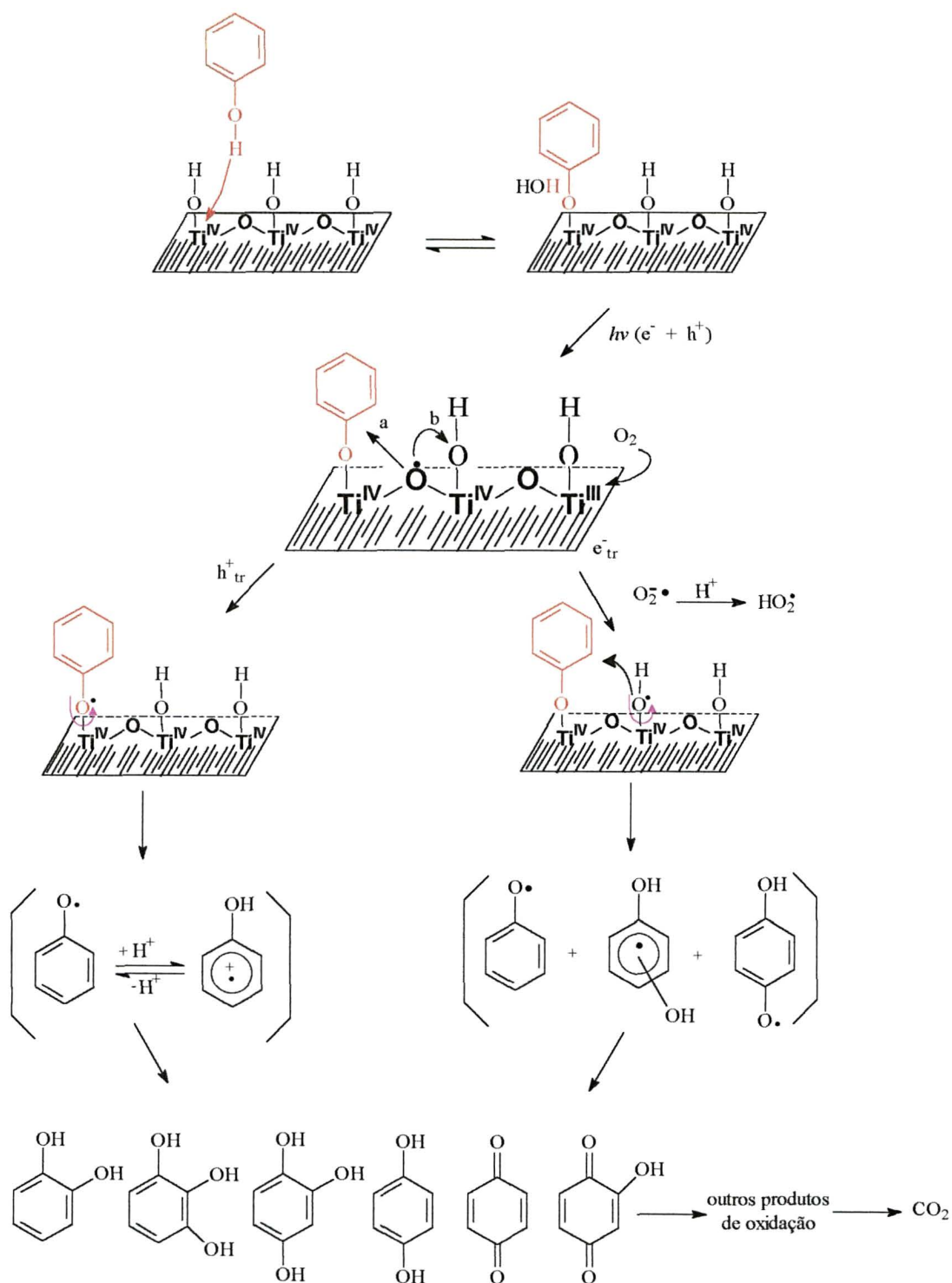
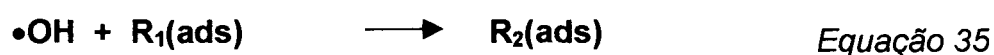


Figura 8. Mecanismo para a degradação de Fenol através do sistema TiO_2/UV ¹⁰⁷

1.3.3.3.1.3. MECANISMO INDIRETO

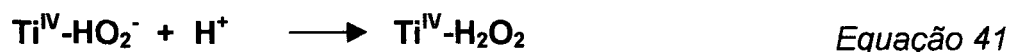
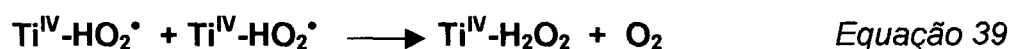
A figura 8 ilustra o mecanismo de degradação fotocatalítico ocorrendo a partir da interação do radical hidroxila, o qual, via adição radicalar, gera intermediários mono e polihidroxilados além de outros produtos de oxidação como benzoquinonas. A partir de uma análise mais detalhada da figura, fica claro que a interação deve-se dar junto à superfície do semicondutor. Esta idéia é reforçada principalmente pelo fato do radical hidroxila ser uma espécie altamente reativa e portanto instável, com baixo tempo de meia vida, ficando portanto pouco provável a possibilidade do mesmo interagir com o substrato "em solução".

Evidências experimentais, tais como a identificação de $\bullet\text{OH}$ por EPR e o surgimento de intermediários hidroxilados, levam a propor a seqüência de reação apresentada nas equação 33 a 36. Nesta representação, R_1 corresponde a um composto neutro e R_2 a um composto oxidado.

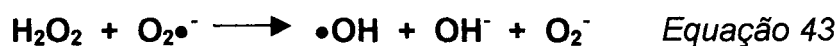


Outras evidências experimentais, como a presença de H_2O_2 em soluções irradiadas na presença de TiO_2 , levaram alguns pesquisadores a sugerir que radicais hidroxilas são formados não apenas via lacunas fotogeradas e água adsorvida em sítios

de Ti^{IV} na superfície, mas também via elétrons e oxigênio adsorvido sobre sítios de Ti^{III} . A proposta envolve a participação de moléculas de oxigênio como sequestradores de elétrons com a formação de íons superóxido, precursores de peróxido de hidrogênio, o qual dissocia-se, gerando os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$. A sequência de equações 37 a 41 representam estes fenômenos.

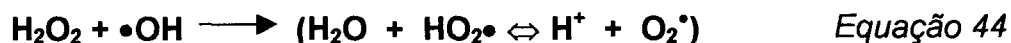


Neste contexto, o H_2O_2 pode reduzir-se diretamente pelos elétrons da banda de condução ou indiretamente via íon radical superóxido, gerando o radical hidroxila, como ilustrado nas equações 42 e 43.



O H_2O_2 pode entretanto, ter um efeito desfavorável à eficiência sob três aspectos;

- ❖ Pode competir com o substrato orgânico por sítios ativos do catalisador.
- ❖ Pode reagir com o radical $\bullet\text{OH}$, consumindo-o e gerando a espécie $\text{HO}_2\bullet$, que é menos reativa que o radical hidroxila (equação 44).



- ❖ Pode atuar como sequestrador de h^+ , visto que ele compete com a oxidação da H_2O para formação do radical $\bullet\text{OH}$ ou oxidação do composto orgânico para o correspondente cátion radical.

1.3.3.3.1.4 MECANISMOS DUAIS

Ensaio fotocatalíticos realizados na presença de certas substâncias capazes de capturar radicais livres, principalmente alcoois (isopropanol, etanol, etc.), revelaram que ambas as espécies oxidantes (h^+ e $\bullet\text{OH}$) estão envolvidas na fotocatalise com ZnO , e que estas espécies apresentam diferentes regiosseletividades com derivados fenólicos.¹⁰⁸ O radical hidroxila, por exemplo, oxida principalmente em *orto* e *para*, enquanto que a oxidação via lacuna ocorre maioritariamente em posição *para*.

1.3.3.3.1.5 OUTRAS ESPÉCIES OXIDANTES

Durante a fotocatalise heterogênea, outras espécies de caráter oxidante também são detectadas, como por exemplo, o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e o íon radical superóxido

($\text{O}_2^{\bullet-}$). Observa-se entretanto, que estas espécies se apresentam em concentrações bastante reduzidas e possuem reatividade inferior à do radical hidroxila.^{108,109}

1.4. ASPECTOS FOTOQUÍMICOS DOS POAs

1.4.1. RENDIMENTO FOTÔNICO

A Lei de Stark-Einstein de equivalência fotoquímica, estabelece que cada molécula participante de um processo fotoquímico absorve um quantum de luz, que induz a reação.¹⁰⁹

Definindo-se o processo primário da reação fotoquímica como a absorção do quantum que gera uma transformação química relativa, a eficiência quântica do processo primário corresponde, pela lei de Stark-Einstein, à unidade. Para qualquer substância X, participante de uma reação fotoquímica, a eficiência quântica ou rendimento quântico (ϕ_x) para a formação (ou decomposição) é definida por:

$$\phi_x = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas de X formadas (ou decompostas)}}{\text{n}^\circ \text{ de quantum absorvidos}}$$

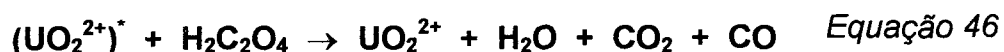
Colocando-se sob uma forma mais conveniente, se medirmos a velocidade de formação (ou decomposição) de X, em moléculas por segundo (dn_x/dt), teremos para o rendimento quântico, a expressão:

$$\phi_x = \frac{dn_x/dt}{I_{\text{abs.}}}$$

Para determinar o rendimento quântico de uma reação, é necessário medir a velocidade da reação (dn_x/dt) e a quantidade de radiação absorvida ($I_{abs.}$). A velocidade da reação pode ser medida por qualquer método conveniente, sendo que os mais utilizados são os titulométricos, potenciométricos e espectrofotométricos. Utilizando qualquer um destes, usualmente obtém-se um perfil de decaimento exponencial, cuja constante de velocidade pode ser facilmente calculada.¹¹⁰

Diversas alternativas podem ser utilizadas para a determinação da quantidade de radiação absorvida. Em geral, sistemas instrumentais fundamentados na utilização de um detetor termoelétrico são os mais populares, principalmente em função deste sistema operar adequadamente com radiações de qualquer frequência. Células fotoelétricas são detectores convenientes, porém, como a resposta varia com a frequência, devem ser calibrados para cada frequência particular.¹¹¹

Actinômetros químicos podem ser utilizados para determinação do número total de quantum absorvidos em um determinado período de tempo. Em geral, estes sistemas estão fundamentados em reações cujo comportamento fotoquímico é perfeitamente estabelecido.¹¹⁴⁻¹¹⁸ Uma reação actinométrica bem conhecida é a da decomposição do ácido oxálico em presença do íon uranil, a qual pode ser utilizada para avaliar o parâmetro de interesse na faixa de 208 a 436 nm.^{110,111} A absorção do quantum de luz ativa o íon uranilo, levando-o a seu estado eletronicamente excitado (Equação 45). Este, a seguir transfere sua energia a uma molécula de ácido oxálico que então se decompõe (Equação 46).



O rendimento quântico para íon oxalato depende do comprimento de onda irradiado, como pode ser observado na tabela 3. Este fato sugere que quando a fonte de luz empregada difere da monocromática, por exemplo lâmpadas de Hg ou Xe, o número de quantum absorvidos pelo sistema deva se elevar, bem como as absorções relativa a processos fotoquímicos secundários. O rendimento quântico para estes casos pode ser definido como global, ou como aquele que envolve outros processos fotoquímicos além do primário.

Tabela 3. Rendimentos quânticos do íon oxalato em actinômetro uranil/oxalato a 25°C¹⁰⁹

Comprimento de onda (nm)	Rendimento quântico (ϕ)
435,8	0,58
405,0	0,56
366,0	0,49
335,0	0,53
313,0	0,56
302,0	0,57
278,0	0,58
265,0	0,58
245,0	0,61
208,0	0,48

Para minimizar as variações ou especificar uma faixa de absorção, costuma-se utilizar filtros químicos. Um dos mais comuns corresponde a soluções aquosas de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, de intensa coloração azul, que absorve fortemente em comprimentos de onda superiores a 450 nm e inferiores a 350 nm. A conveniência do filtro depende, obviamente, da especificidade da reação e do comprimento de onda de interesse.¹¹³

Algumas observações fundamentais devem ser realizadas com relação as condições experimentais nas quais se obtém os dados de rendimento quântico. Neste contexto, para o íon oxalato por exemplo, o rendimento quântico independe da intensidade de luz incidente, da concentração actinométrica ou da temperatura.¹¹⁹

1.4.2. EFICIÊNCIA DE REATORES FOTOQUÍMICOS

Em função de existirem diferentes configurações de reatores, os parâmetros de eficiência costumam ser acompanhados das especificações experimentais nas quais os mesmos foram obtidos. Esta metodologia, entretanto, é absolutamente inadequada, quando o objetivo é a comparação das eficiências. Características do sistema, como geometria do reator ou intensidade da fonte radiante, são de fundamental importância por estarem diretamente relacionados com as cinéticas de degradação das espécies em estudo.¹²⁰ Dentro deste contexto, os principais aspectos de interesse são: (a) Diferenças na geometria dos reatores são responsáveis por significativas diferenças em relação à área irradiada; (b) Diferenças na intensidade da energia incidente, embora não provoquem mudanças no valor do rendimento quântico, contribuem com o aumento

da velocidade de degradação, uma vez que seu aumento eleva o número de moléculas suscetíveis a ação da radiação.

Portanto, em sistemas de geometria diferenciadas, poderemos encontrar os seguintes parâmetros: (a) diferentes absorções de radiação; (b) diferentes cinéticas de degradação e (c) mesmo rendimento quântico global, se o perfil de um mesmo padrão fotoquímico for avaliado.

Os fenômenos fotocatalíticos, principalmente heterogêneos, não estão de acordo com a Lei de Stark-Einstein de equivalência fotoquímica, a qual estabelece que cada molécula participante de um processo fotoquímico absorve um quantum de luz (1 mol de fótons), que induz o processo ou reação primária. Entretanto, deve haver, dependendo do número variáveis intrínsecas ao sistema, uma fração ideal de fótons, que seriam suficientes para prover os processos fotocatalíticos, incluindo as perdas de radiação por processos secundários.^{119,121}

Enfim, parece-nos que a avaliação de um sistema fotoquímico deve de alguma forma considerar o fluxo de fótons incidentes como parâmetro de eficiência, principalmente, quando ajustes energéticos podem ser realizados.

1.4.3. APLICABILIDADES TECNOLÓGICAS

As maiores barreiras existentes para a real aplicabilidade de qualquer tecnologia consistem nas transições tecnológicas existentes, as quais muitas vezes demandam aspectos técnicos ou teóricos incomuns. Neste sentido, os maiores avanços

acontecem quando os trabalhos são realizados por grupos de características heterogêneas que utilizam da interdisciplinaridade como ferramenta.

Muitos POAs estão atualmente situados nestas fases de transição, alguns já ultrapassaram as fases piloto e até já se encontram disponíveis comercialmente. A tabela 3. Apresenta alguns destes estados em função do tipo de contaminante.

Tabela 4. Atual estados de desenvolvimento de alguns Processos oxidativos avançados⁹⁵

Grupo contaminante	Fases dos POAs desenvolvidos para o tratamento de água contaminada			
	UV/fotólise	UV/oxidação	Foto-fenton	Fotocatálise Heterogênea
Compostos orgânicos voláteis (VOC)	1	4	4	4
Compostos orgânicos semivoláteis (SVOC)	1	4	4	2
Bifenilas policloradas (PCP)	1	1	1	2
Pesticidas e Herbicidas	1	3	2	2
Dioxinas e furanos	2	1	2	1
Explosivos e seus produtos de degradação	1	4	1	2
Substâncias húmicas	1	1	1	2
Inorgânicos	1	1	1	2
Corantes	1	3	1	2
Micróbios	1	4	1	2

Legenda: 4 = escala comercial 3 = escala piloto
2 = escala de bancada 1 = estudos em desenvolvimento

Mesmo não tendo ultrapassado efetivamente todas as fases de desenvolvimento tecnológico que asseguram um investimento, e portanto uma confiabilidade maior, muitos especialistas já incluem alguns POAs como métodos preferenciais não só para aqueles resíduos recalcitrantes ou resistentes aos sistemas de tratamento convencionais, mas como alternativa viável para os mesmos resíduos tratados muitas vezes de forma parcial por outros sistemas e que agora, com o desenvolvimento tecnológico se encontram disponíveis, dependendo ainda de algumas variáveis tecnológicas. A figura 9 mostra um diagrama, que revela a tecnologia mais adequada para determinado resíduo em função do TOC (carbono orgânico total) e volume de resíduo gerado (m^3/h).

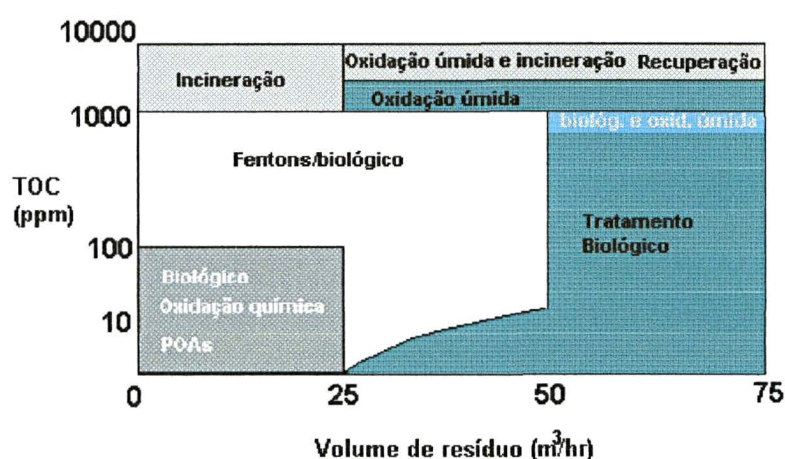


Figura 9. Diagrama tecnológico relativo ao tratamento de resíduos industriais

As áreas do diagrama mostram aonde as tecnologias propostas são mais efetivas. As áreas limites, embora derivadas de condições práticas, não apresenta sentido real e desta forma, o diagrama pode somente ser utilizado com um guia. Neste podemos considerar que tecnologias fundamentadas em processos biológicos são consideradas as alternativas para o tratamento de grandes volumes de resíduos (25 a 75 m³/h) de até 1000 ppm de carbono orgânico total. Observa-se que alternativas mais energéticas, como incineração e/ou oxidação úmida parecem ser apropriadas quando os níveis de carbono orgânico total são muitos elevados (acima de 1000 ppm). Nestas condições, o reaproveitamento ou beneficiamento passa a ser uma alternativa quando os volumes de resíduos gerados são relativamente elevados (acima de 70 m³/h).

Em relação às informações contidas no diagrama, existe uma variável fundamental, que poderia reduzir a validade das restantes. As características do resíduos, em termos de complexidade e poder recalcitrante bem como suas especificidades podem também determinar as alternativas de tratamento. Neste sentido, podemos alertar que o diagrama é como anteriormente comentado apenas uma proposta baseada nas características de alguns resíduos mais característicos (sulfetos, aminas, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, ácidos carboxílicos, olefinas e vários tipos de hidrocarbonetos aromáticos).

2º PARTE

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo do presente projeto de pesquisa consiste no estudo do potencial de alguns processos oxidativos avançados, em relação à degradação de poluentes prioritários. Os processos propostos correspondem a sistemas fotoquímicos heterogêneos, fundamentados na utilização de radiação ultravioleta e óxidos semicondutores (TiO_2 e ZnO), e sistemas homogêneos, fundamentados na utilização de radiação ultravioleta e H_2O_2 . Os substratos de interesse correspondem fundamentalmente a fenol e um derivado clorado, espécies que, sendo representativas da composição de alguns efluentes derivados da indústria papeleira, fornecerão subsídios necessários para a realização de estudos preliminares envolvendo os efluentes antes mencionados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização do processo de degradação fotoquímica de **fenol**, nos sistemas UV- H_2O_2 , UV- ZnO , UV- TiO_2 , UV- TiO_2 - H_2O_2 e UV- ZnO - H_2O_2 .
- Otimização do processo de degradação fotoquímica de **fenóis clorados**, nos sistemas UV- H_2O_2 , UV- ZnO , UV- TiO_2 , UV- TiO_2 - H_2O_2 e UV- ZnO - H_2O_2 .

- Utilização dos sistemas de melhor desempenho, em estudos preliminares de remediação de efluentes papaleiros.

Realização de estudos tendentes a otimizar o processo de degradação fotoquímica para cada um dos compostos estudados (fenol e fenol clorado), investigando a influência de parâmetros como: pH, quantidade de semicondutor, utilização de misturas de fotocatalisadores, intensidade da radiação, presença de oxidantes auxiliares (H_2O_2), etc.

Após otimização dos processos, principalmente realizada via planejamento fatorial, estudos conducentes a estabelecer possíveis mecanismos de reação serão realizados.

3º PARTE

EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Fenol (Reagen), Pirogalol (J.T. Baker), Hidroquinona (Eastman Kodak), Pirocatecol (Fiedel-Haenag), 1,4 Benzoquinona (Fluka), Isopropanol (Quimex), TiO_2 (Degussa p25) e ZnO (Nuclear) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Outros reagentes (ácidos, bases, sais e solventes) foram de grau analítico (PA).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

O tratamento fotoquímico foi conduzido em reatores fotoquímicos convencionais de 100 e 300 mL de capacidade, equipados com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxigenação. Em estudos preliminares utilizou-se um reator irradiado por cima (Figura 10a), com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor de vidro), localizada a uma distância padrão de 10 cm da superfície das amostras. Em estudos mais avançados utilizou-se um reator com irradiação interna (Figura 10b), fornecida por uma lâmpada (125 W) inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. As figuras 10a e 10b mostram as condições reais de tratamento. Os ensaios foram realizados em sistemas com exaustão de espécies voláteis. A figura 11 ilustra os reatores em funcionamento.

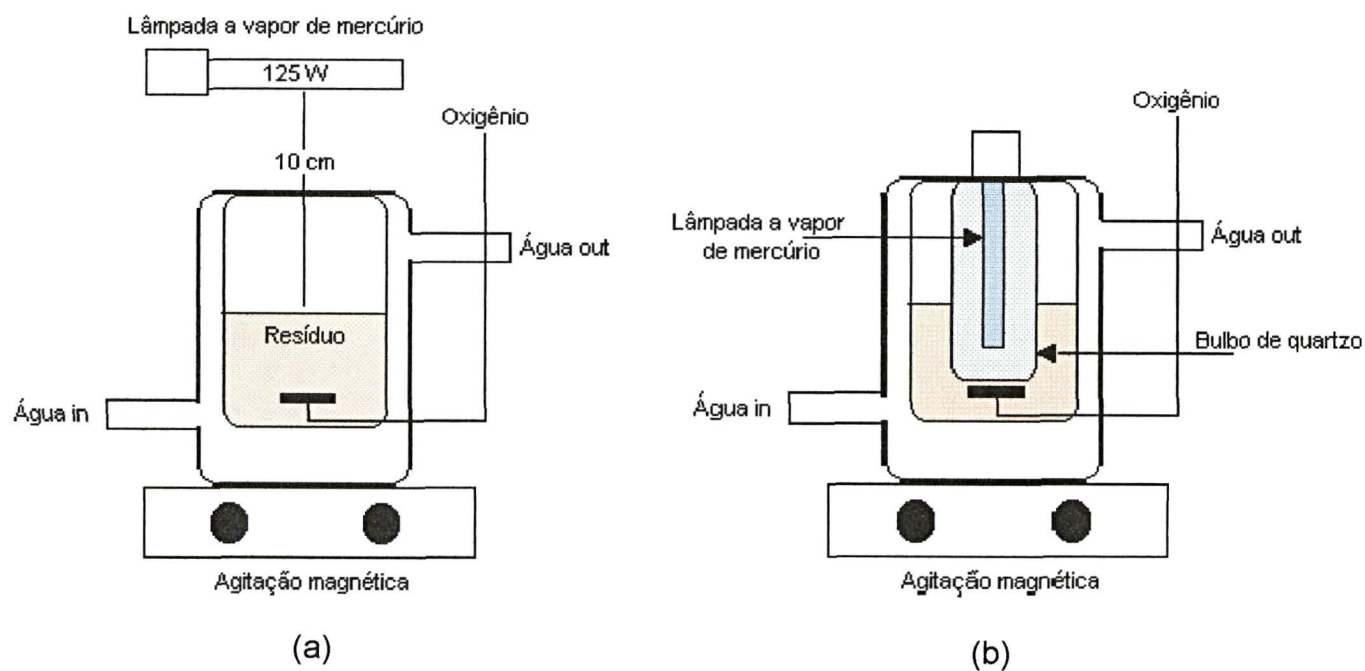


Figura 10. Reatores fotoquímicos utilizados nos tratamentos

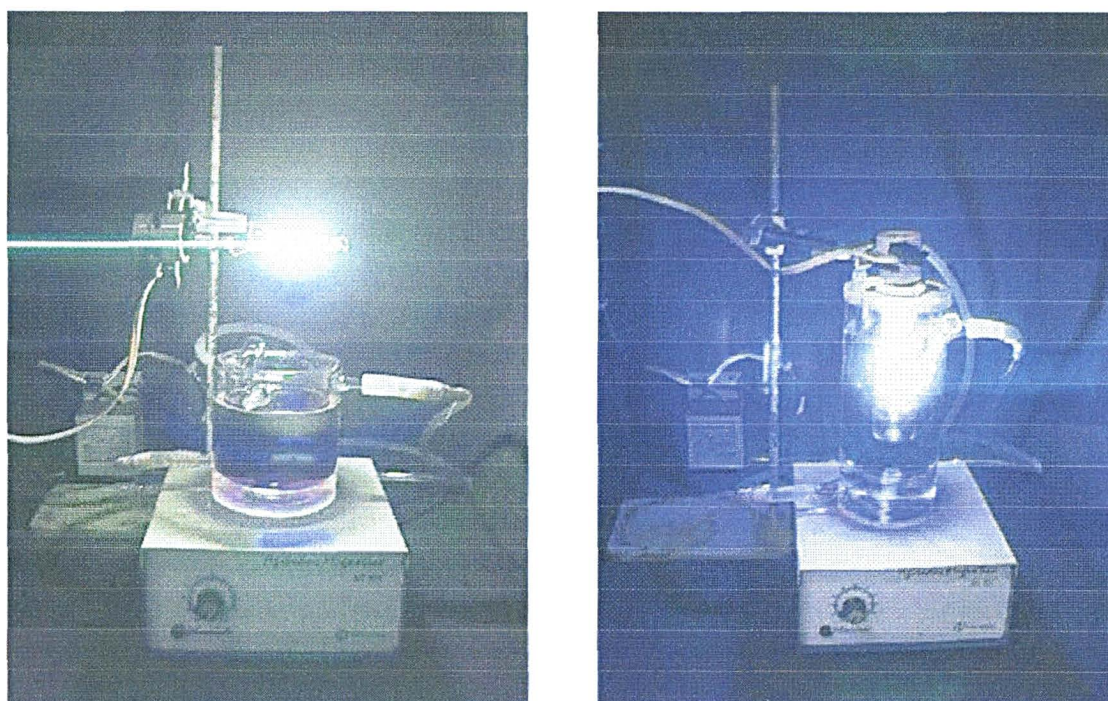


Figura 11. Reatores fotoquímicos em funcionamento

3.2.2 RENDIMENTO FOTÔNICO

Para mensurar o rendimento fotônico, ou seja a fração de fótons incidente que é efetivamente absorvida pelos sistemas fotoreatores, utilizamos o par actinométrico ácido oxálico/uranil. O reagente foi preparado a partir do sal $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo que para cada mol deste foram adicionados aproximadamente 6 equivalentes molares de ácido oxálico, previamente seco durante 2 horas a 100°C .

3.2.2 CONTROLE ANALÍTICO

Durante o tratamento fotoquímico amostras de 10 mL foram coletadas em tempos convenientes, filtradas em membrana (Milipore, $0,45\ \mu\text{m}$) e submetidas às determinações de Fenóis totais, espectroscopia UV-VIS, carbono orgânico total, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e toxicidade aguda.

3.2.2.1 DETERMINAÇÃO DE FENOIS TOTAIS

A determinação de fenóis totais for realizada segundo método padrão, fundamentado na reação de Folin-Ciocalteu.¹²² Em 2,0 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de água destilada, 500 μL de tampão carbonato-tartarato (solução 200g $\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonato de sódio e 12 g $\cdot\text{L}^{-1}$ de tartarato de sódio) e 50 μL do reagente de Folin-Ciocalteu. Deixou-se a solução em repouso por 30 min e mediu-se o valor de

absorbância em 700 nm. A concentração de fenol foi obtida por interpolação em uma curva de calibração, elaborada com um padrão de fenol.

3.2.2.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Os espectros de absorção na região ultravioleta-visível (190-820 nm) foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8452A, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

3.2.2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas através do método de oxidação catalisada a alta temperatura, empregando-se um analisador de carbono total Shimadzu (TOC-5000), equipado com analisador infravermelho não-dispersivo, gentilmente disponibilizado pelo Professor Nelson Durán (Instituto de Química-UNICAMP).

3.2.2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Em estudos preliminares de otimização, as análises de fenol foram realizadas sob condições instrumentais padronizadas; bomba waters associates chromatography,

coluna C18 d 5 cm; fase móvel: metanol:H₂O, 30:70 (v/v); vazão 0.6 ml/min; injetor de Loop manual; detetor: UV Waters Millipore Lambda Max model 480 e o comprimento de onda monitorado foi de 252 nm

Em etapas mais avançadas, principalmente as relacionadas com estudos cinéticos, as análises foram realizadas junto ao LACTEC-PR, utilizando-se um cromatógrafo equipado com detecção diode array em três comprimentos de onda paralelos.

3.2.2.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA

A toxicidade aguda foi avaliada através de bio-ensaio, utilizando-se a bactéria *Escherichia coli* como microorganismo teste. A técnica está fundamentada na inibição do processos respiratórios da bactéria, quando a cultura é submetida a um agente estressante. O teor de CO₂ produzido no processo respiratório é determinado condutometricamente, utilizando-se um sistema de análise por injeção em fluxo.¹²³

3.2.2.6 ENSAIOS CLORETOS

A determinação de cloretos foi realizada potenciometricamente, utilizando-se um potenciômetro micronal e mediante determinação de seu potencial frente a um eletrodo combinado para íons cloreto marca Orion, modelo 96-17B. O potencial determinado foi comparado a uma curva padrão de cloreto de potássio.

3.2.2.7 ENSAIOS DE H₂O₂ RESÍDUAL

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual de cada amostra submetida aos tratamentos fotoquímicos (sistema foto-peróxido) foram avaliados através de volumetria permanganométrica, utilizado-se para cada 1 mL de amostra, 2 mL de H₂SO₄ 1:4 e 100 mg de MnSO₄. A titulação foi realizada com KMnO₄ 0,001 mol.L⁻¹.

4º PARTE

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. RENDIMENTO FOTÔNICO

Normalmente, a eficiência dos sistemas fotoquímicos costuma ser associada diretamente com a potência da fonte de radiação, assumindo-se uma relação diretamente proporcional entre ambos parâmetros. Em uma primeira análise, esta proposta pode parecer bastante razoável. No entanto, a eficiência do processo fotoquímico depende da fração de fótons efetivamente absorvida pelo sistema, e não do todo emitido pela fonte. Sendo assim, reatores fotoquímicos de configuração física diferente poderão apresentar eficiências de degradação dispares, mesmo utilizando-se uma fonte de radiação com igual potência. Em função deste fato, tornou-se importante medir preliminarmente o rendimento fotônico associado a cada um dos reatores utilizados, de maneira a permitir uma avaliação comparativa que leve em consideração os aspectos antes comentados.

Esta avaliação foi realizada utilizando-se o par actinométrico ácido oxálico/uranil e as considerações matemáticas apresentadas no anexo 1. Os resultados indicaram um rendimento fotônico de $2,36 \times 10^{-4}$ einstein (mol de fótons por litro por segundo), para o fotoreator A e $2,16 \times 10^{-3}$ einstein para o fotoreator B. Esta diferença, da ordem de 10 vezes, não é uma grande surpresa, se considerarmos que no fotoreator A existe apenas um seção circular de área irradiada, enquanto que no fotoreator b a fonte de radiação está imersa na solução, gerando um maior volume de alcance útil da radiação.

4.2. ASPECTOS ANALÍTICOS DE INTERESSE

Dentro do contexto dos trabalhos orientados à estudar a degradação de substratos de relevância ambiental, é bastante comum a utilização de ferramentas analíticas que permitem monitorar, apenas, a espécie de interesse. Muitas vezes isto se transforma em um contra-senso, uma vez que espécies transientes (ou subprodutos) mais tóxicas podem ser formadas durante o tratamento proposto. Por este motivo, além de monitorar o decaimento da espécie estudada, faz-se necessário dispor de um conjunto de ferramentas analíticas que permitam detectar o surgimento de intermediários, determinar o real grau de mineralização atingido e, particularmente importante, avaliar as mudanças de toxicidade aguda ocorridas durante o processo. Por motivos óbvios, trata-se de uma tarefa complexa, a qual torna-se especialmente crítica nos estudos envolvendo fenol.

O fenol apresenta um sinal de absorção bastante intenso na região ultravioleta, motivo pelo qual poderia ser facilmente determinado via espectrofotometria UV-VIS. Infelizmente, grande parte dos intermediários do processo de degradação fotoquímica de fenol (ex. hidroquinona, pirocatecol, pirogallol, etc.) apresentam intensos sinais na mesma região espectral (Figura 12).

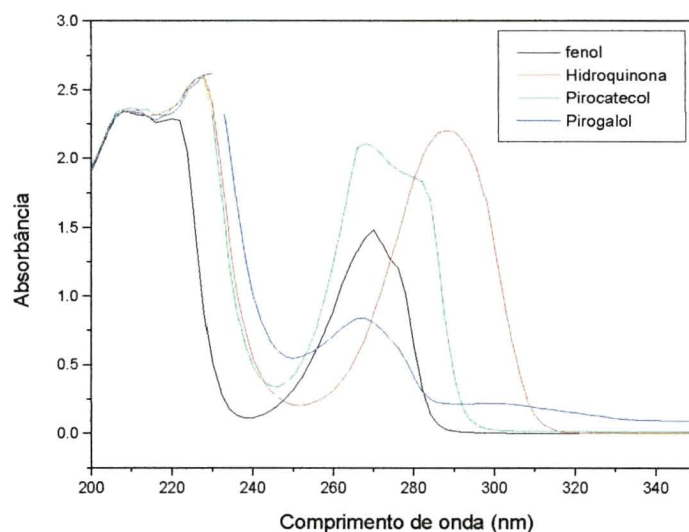


Figura 12. Espectro de absorção UV-VIS do fenol e de seus intermediários; soluções aquosas de compostos de concentração 94 ppm em pH 5,5

Este fator, junto com o fato de alguns intermediários apresentarem coeficientes de absorvidade molar superiores aos apresentados por fenol, faz com que o sinal de absorbância registrado na região correspondente a fenol aumente, mesmo quando grande parte deste substrato tenha sido degradado. Por este motivo, a técnica espectrofotométrica pode ser utilizada, apenas, como subsídio para identificar avançados estados de degradação, situação em que todas as espécies são degradadas em uma grande extensão.

Interessados em encontrar uma resposta analítica que pudesse ser obtida através de procedimentos simples, e portanto aplicável nos estudos preliminares de otimização, recorreu-se ao método de Folin-Ciocalteu. A técnica, fundamentada na reação de grupos hidroxila aromáticos com uma mistura de ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico, leva à formação de um composto azul que permite a quantificação

dos compostos de interesse em concentrações de até 9 mgL⁻¹. Em função da sua natureza, a técnica fornece uma resposta que representa o teor total de compostos fenólicos presentes na amostra.¹²² Trata-se de uma resposta pouco seletiva, mas bastante mais representativa do que a fornecida pelo método espectrofotométrico direto comentado acima. No entanto, de maneira similar ao método anterior, existem intermediários fenólicos cujo complexo absorve de maneira mais intensa do que o análogo de fenol. Desta forma, muitas vezes o sinal de fenóis totais aumenta, mesmo em estágios avançados de degradação de fenol.

Em função de toda a problemática surgida nesta etapa preliminar, os estudos de otimização foram monitorados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Desta forma, visando reduzir o número de determinações necessárias para otimizar os sistemas em estudo, grande parte dos trabalhos foram conduzidos por vias quimiométricas, especialmente utilizando-se sistemas de planejamento fatorial de experimentos. Estes sistemas permitiram determinar o real efeito de cada uma das variáveis estudadas na eficiência do processo de degradação proposto, através da realização de um número relativamente pequeno de experimentos. A utilização de CLAE fez-se particularmente importante em estágios mais avançados deste estudo, uma vez que, junto com antecedentes teóricos obtidos na literatura pertinente, permitiu a identificação de grande parte dos principais intermediários do processo de degradação fotoquímica do fenol.

Em etapas mais avançadas do trabalho, momento em que a avaliação do real grau de mineralização sofrido pelas amostras se fez necessário, realizaram-se determinações de carbono orgânico total, que são fundamentadas na completa

oxidação da amostra e na determinação do CO₂ produzido, por meio de espectroscopia infravermelho. Estes resultados, junto com os antecedentes coletados por meio das técnicas citadas anteriormente, permitiram a obtenção de um completo perfil do processo de degradação fotoquímica do fenol.

Finalmente, visando verificar a eficiência dos processos estudados em relação à remoção da toxicidade aguda, aplicou-se um bio-ensaio fundamentado na inibição do processo de respiração de culturas de *Escherichia coli* quando submetidas a agentes estressantes. O teor de CO₂ produzido foi determinado condutometricamente, utilizando-se um sistema de análise em fluxo.

Quando utilizadas em conjunto, estas técnicas analíticas permitem avaliar não somente a eficiência dos processos estudados, mas também as possíveis rotas de degradação e as conseqüentes mudanças de toxicidade. Trata-se de aspectos relevantes que, tal como comentado no início, nem sempre são considerados nos inúmeros trabalhos publicados a respeito.

4.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

4.3.1 OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DOS SISTEMAS TiO₂/UV E ZnO/UV

Com o objetivo de minimizar o número de ensaios necessários para a otimização preliminar do processo fotoquímico, utilizou-se uma estratégia multivariada consistente em um sistema de planejamento fatorial de experimentos. Os parâmetros selecionados

nesta etapa corresponderam a pH, massa de fotocatalisador e presença de oxigênio, cujas influências na eficiência do processo de degradação de fenol foram estudadas em um sistema de dois níveis. Desta forma, o desenho experimental correspondeu a um planejamento fatorial 2^3 , com ponto central em duplicata, nos quais os níveis e variáveis corresponderam respectivamente a: nível (-) pH 4, 25 mg de catalisador, ausência de O_2 ; nível (+) pH 8, 75 mg de catalisador, presença de O_2 e ponto central; pH 6, 50 mg de catalisador e uma aeração diferenciada, proporcionada por uma bomba de aquário. Como o principal objetivo desta etapa foi determinar o efeito das variáveis em estudo, e não explorar todo o potencial dos processos, os ensaios foram realizados nas condições mais brandas, fornecidas pelo reator de irradiação externa (reator A).

O tratamento fotoquímico foi aplicado na presença de TiO_2 e ZnO , sendo que, após 60 min, a concentração de fenol residual foi determinada cromatograficamente (anexo2). Processando estes resultados na forma de percentual de degradação, foi possível calcular os coeficientes de influência para cada parâmetro estudado e obter a interpretação geométrica apresentada na figura 13. Os coeficientes, mostrados na figura indicam que para o sistema TiO_2/UV perdemos 27 pontos percentuais em eficiência de degradação quando promovemos uma mudança no pH de 4,0 para 8,0. Por outro lado, quando proporcionamos a mesma análise com o sistema ZnO/UV observamos um ganho de 3,5 pontos percentuais. Os valores numéricos (dentro dos quadrados), representam eficiências de degradação em termos de fenol degradado, o qual foi medido cromatograficamente e as setas apontam para as tendências de maior eficiência.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que para o sistema TiO_2/UV as melhores condições para a degradação do Fenol correspondem a: pH (-), oxigênio (+) e massa de semicondutor (-) ou (+). Com relação ao sistema ZnO/UV , concluímos que as condições ótimas de degradação são: pH (+), oxigênio (+) e massa de semicondutor (-) ou (+).

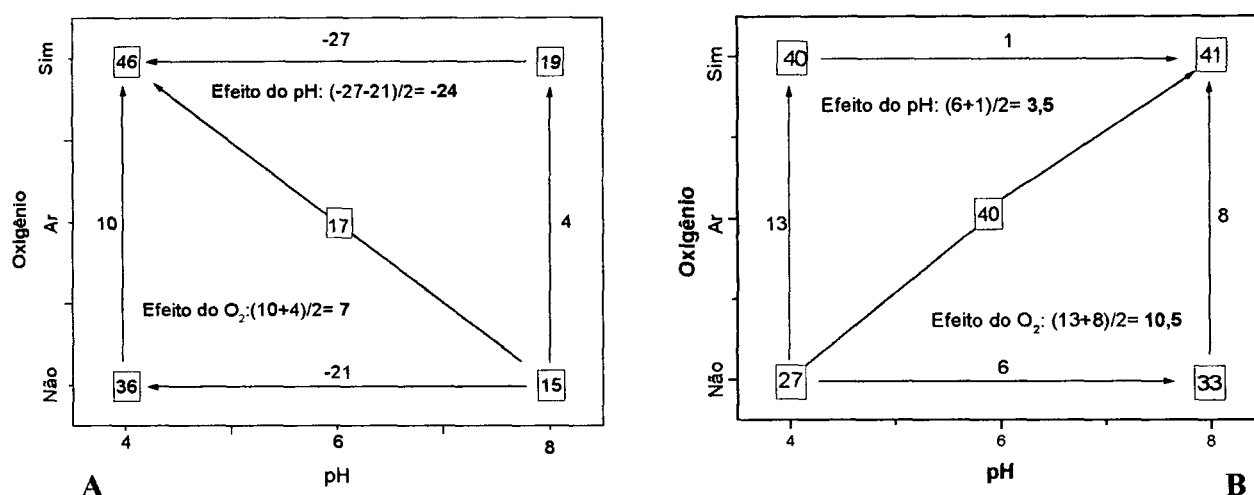


Figura 13. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2^2

A: Sistema TiO_2/UV , Massa (+) ; B: Sistema ZnO/UV , Massa (+)

4.3.2 CINÉTICA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL

Os estudos cinéticos envolvendo a degradação fotoquímica de fenol foram inicialmente conduzidos no reator de irradiação superficial (Reator A), utilizando-se as condições experimentais previamente otimizadas. Utilizando-se o ensaio de Folin-Ciocalteu, cromatografia líquida de alta eficiência e a determinação de carbono

orgânico total como principais técnicas de monitoramento, foi possível verificar que o sistema fotoquímico fundamentado na utilização de TiO_2 , embora promova a completa degradação do fenol em 150 minutos e diminua consideravelmente o teor de estruturas fenólicas, não permite a sua completa mineralização, chegando uma redução máxima do teor de carbono orgânico total da ordem de 40 % (figura 14). Prolongando-se o tratamento até tempos de 240 min, aproximadamente 44 % das estruturas fenólicas permanecem em solução (figura 14).

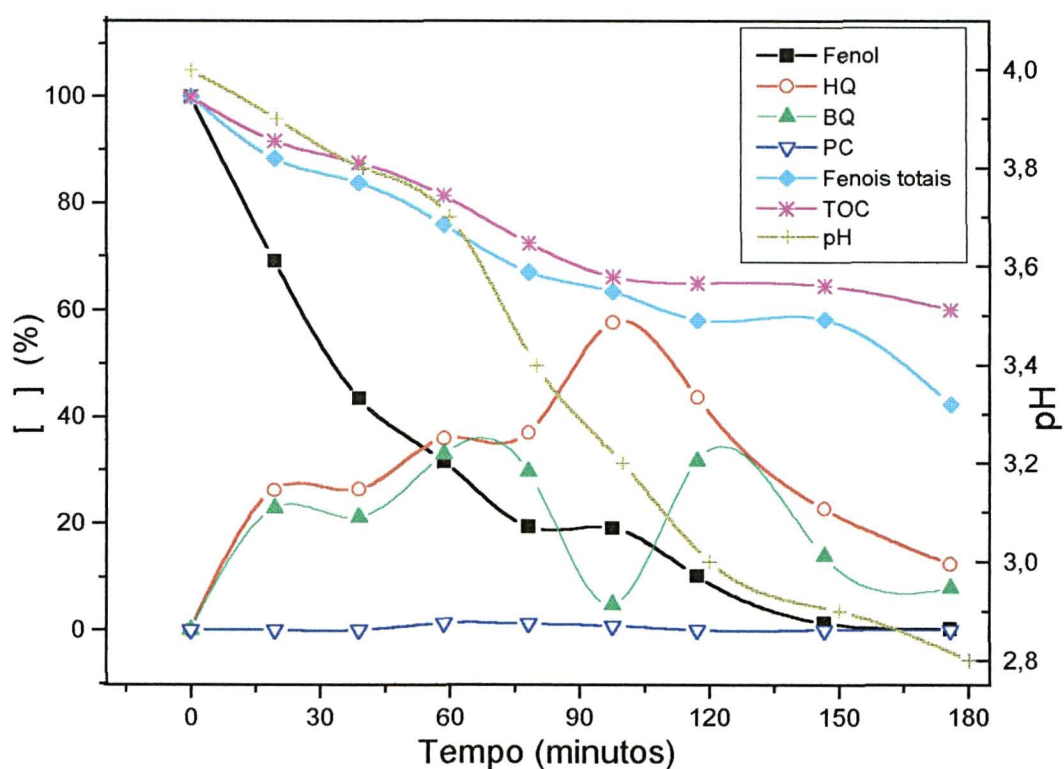


Figura 14. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema TiO_2 -UV Reator A -
(concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10)

O sistema ZnO/UV apresenta uma cinética de degradação um pouco mais lenta (Figura 15), o que leva a uma completa degradação do fenol em tempos da ordem de

180 minutos. Entretanto, este sistema mostra-se mais eficiente na redução do teor de fenóis totais (redução de 93 %) e carbono orgânico total (redução superior a 60%).

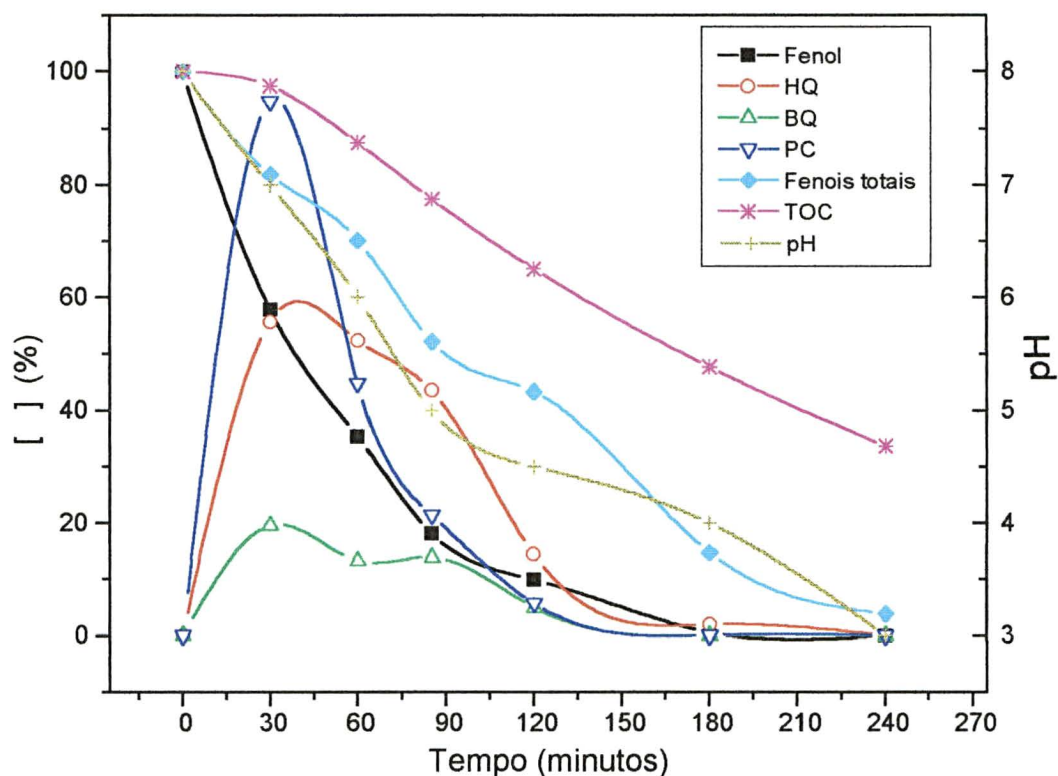


Figura 15. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema ZnO/UV Reator A -
(concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10)

Em ambos sistemas, a degradação de fenol e dos seus derivados polihidroxilados deu-se em forma praticamente paralela, não permitindo a estabilização ou o acúmulo apreciável de algum destes derivados, em qualquer tempo de reação. É importante salientar a este respeito que, uma vez que alguns intermediários apresentam coeficientes de absorvidade maiores que os apresentados pelo próprio fenol na reação de Folin, o acúmulo de qualquer um deles teria provocado desvios da tendência observada no processo de degradação. Observa-se que no sistema TiO₂/UV,

o resíduo não degradado deve corresponder ainda a formas fenólicas, enquanto que no sistema ZnO/UV o resíduo deve corresponder a formas químicas mais simples.

Os principais intermediários do processo de degradação fotoquímica de fenol puderam ser identificados cromatograficamente, comparando-se os seus tempos de retenção com os apresentados por compostos padrão, os quais foram selecionados a partir de antecedentes bibliográficos ou em função do conhecimento da natureza química do processo.

Para o sistema TiO₂/UV puderam ser identificados os intermediários hidroquinona (HQ); Pirocatecol (PC) e 1,4 Benzoquinona (BQ), sendo que dentre estes, a HQ foi gerada em quantidades mais expressivas. É importante salientar que, embora o fenol seja completamente degradado em tempos de reação de aproximadamente 150 min, os intermediários HQ e BQ, mais resistentes à degradação, permanecem por bastante mais tempo (Figura 14).

Para o sistema ZnO/UV foi possível identificar os mesmos intermediários anteriores (HQ, PC e BQ) (Figura 15). Comparando-se os resultados obtidos através de ambos sistemas, é possível identificar diferenças qualitativas e quantitativas na formação de intermediários. Isto é, o sistema ZnO/UV leva à formação de um intermediário (não identificado) que não é detectado no sistema TiO₂/UV e produz uma concentração relativa significativamente maior do intermediário PC.

A partir dos resultados obtidos no monitoramento do processo de degradação por espectroscopia UV-VIS (Figura 16 a 19), é possível confirmar as conjecturas realizadas anteriormente. Para o sistema TiO₂/UV é possível observar um progressivo aumento do sinal de absorbância na região visível (figura 16), sinal que permanece até

nos tempos máximos de tratamento. Isto pode ser explicado com relativa facilidade, admitindo-se o surgimento e a permanência de formas quinônicas coloridas. Uma análise similar pode ser feita a partir dos espectros registrados na região ultravioleta (figura 17).

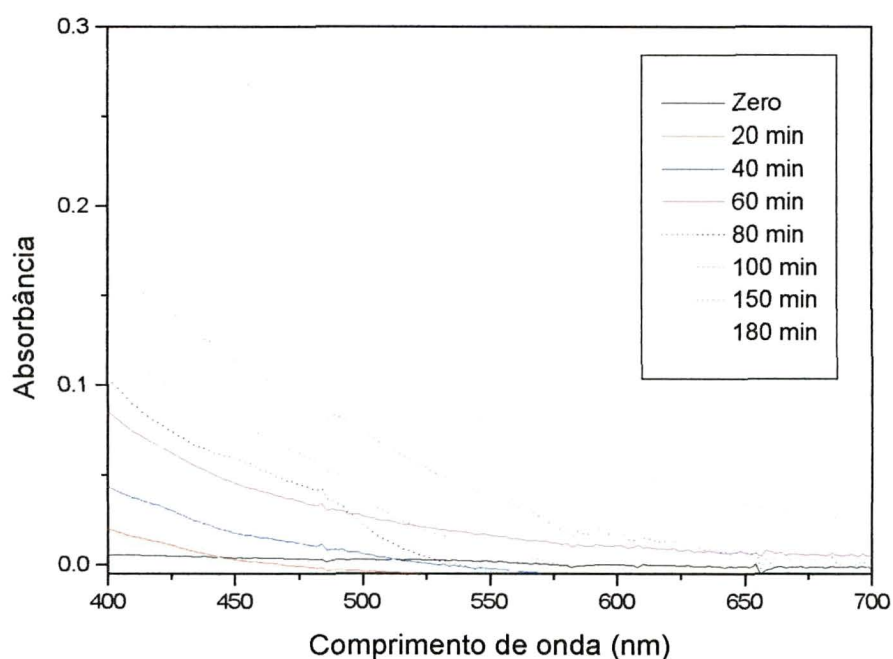


Figura 16. Cinética de degradação de fenol no sistema TiO_2/UV monitorada por espectroscopia visível

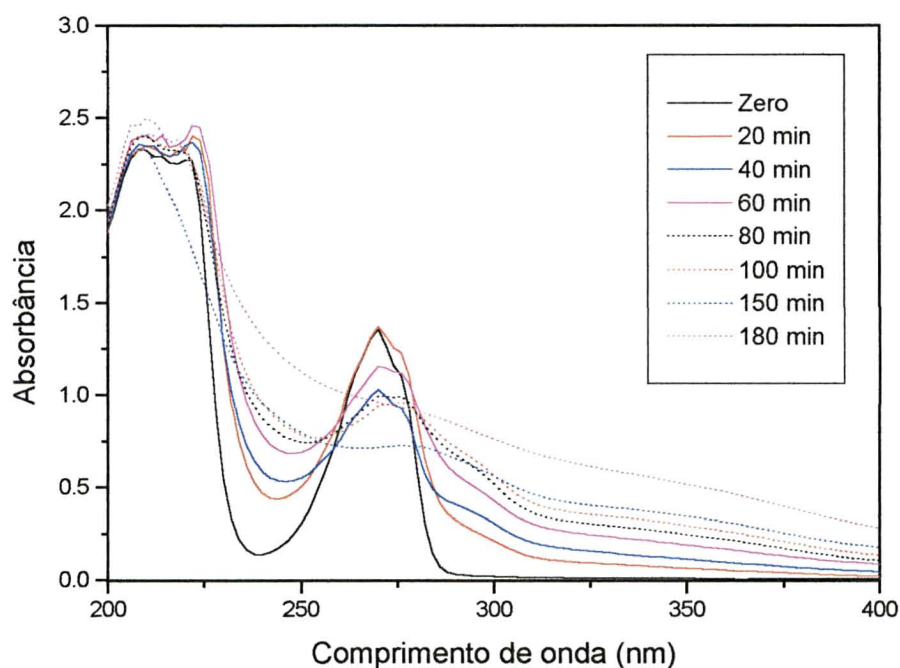


Figura 17. Cinética de degradação de fenol no sistema TiO_2/UV monitorada por espectroscopia UV-VIS

Embora os maiores tempos de tratamento tenham provocado uma diminuição do sinal registrado em algumas regiões do espectro, por exemplo na região de espécies benzenóides (200-300 nm), esta diminuição é discreta, demonstrando mais uma vez a ineficiência do processo em relação à degradação de intermediários. Utilizando-se idênticos argumentos, é possível confirmar a elevada eficiência de degradação apresentada pelo sistema ZnO/UV .

Neste caso, os sinais observados nas regiões visível (figura 18) e ultravioleta (figura 19) demonstram que o processo de degradação é muito mais eficiente, levando à completa remoção das espécies coloridas (ex. quinonas) e diminuindo significativamente a concentração de outras formas benzenóides.

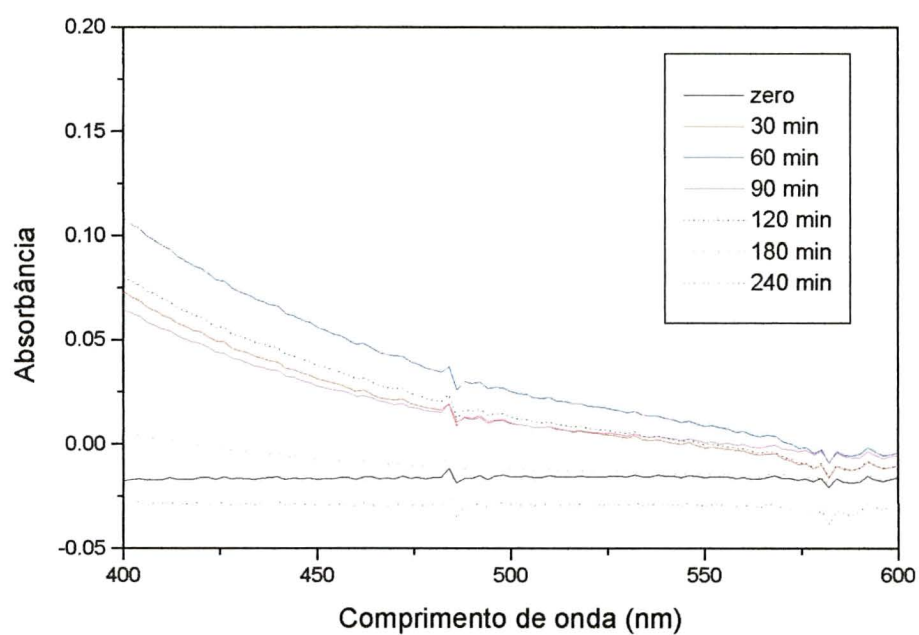


Figura 18. Cinética de degradação de fenol no sistema ZnO/UV monitorada por espectroscopia visível

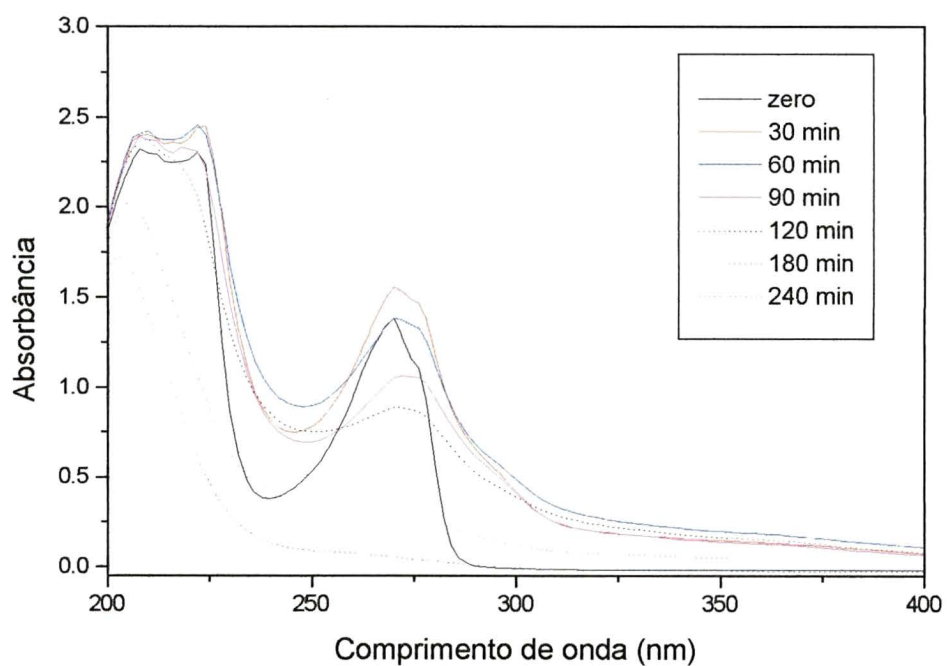


Figura 19. Cinética de degradação de fenol no sistema ZnO/UV monitorada por espectroscopia UV-VIS

Demonstrada a eficiência de ambos sistemas propostos, em relação à remoção de fenol, fez-se importante determinar a quantidade de substrato que poderia estar sendo removida através de outros processos paralelos.

Dada a natureza do processo fotocatalítico heterogêneo, fez-se pertinente estudar a remoção de fenol devida à adsorção na superfície do fotocatalisador (ausência de irradiação), a degradação de fenol por processos fotocatalíticos homogêneos (ausência do semicondutor) e, uma vez que o sistema é submetido a agitação e oxigenação, a perda de fenol devida a volatilização (ausência de semicondutor e irradiação).

Utilizando-se a espectroscopia UV-VIS para monitorar estes processos, verificou-se que tanto a adsorção como a volatilização poderiam ser responsabilizadas por discretas perdas de fenol durante o processo fotocatalítico no sistema TiO_2/UV (figura 20).

O resultados da fotólise correspondem a uma aumento no sinal de absorbância na região espectral atribuída ao fenol, o que pode ser explicado em termos de formação de espécies transientes com maior coeficiente de absortividade molar.

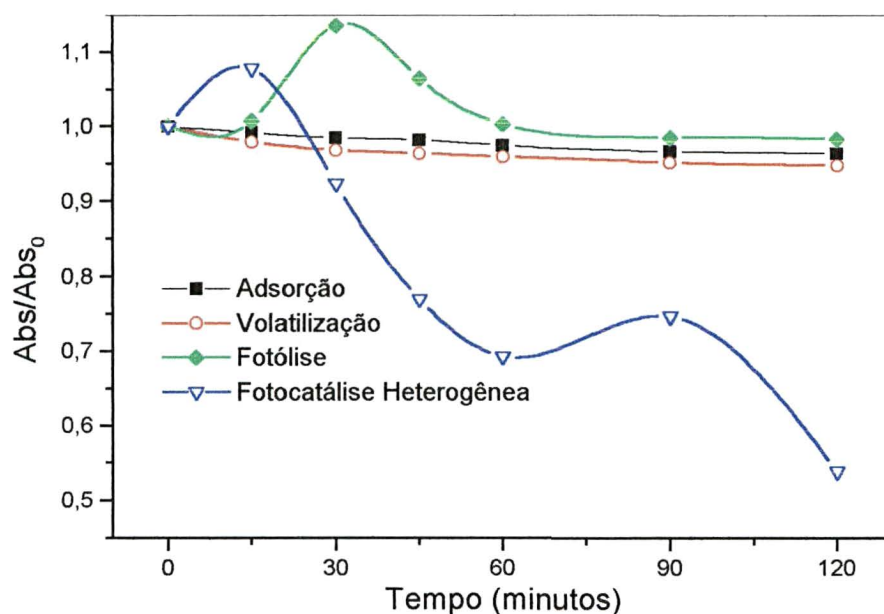


Figura 20. Evolução da concentração de fenol no sistema TiO_2/UV durante os processos de adsorção, volatilização, fotólise e fotocatalise heterogênea (Reator A)

Para o sistema ZnO/UV (figura 21) observa-se um perfil diferente, representado por uma fotólise que também provoca um aumento do sinal monitorado e por quase nulas diminuições do sinal atribuído aos processos de adsorção e volatilização. Este fato pode ser justificado, uma vez que o pH básico utilizado nos experimentos envolvendo ZnO leva a formação de uma espécie desprotonada (fenolato), a qual pode formar um par iônico utilizando NH_4^+ como contra-íon (equação 33). A espécie carregada, é, seguramente, menos volátil, devido à sua interação de natureza eletrostática com o solvente (água). Por outro lado, esta espécie apresenta maior dificuldade de interagir com sítios ativos presentes no semicondutor, o que pode dificultar o processo de adsorção. Enfim, parece claro que os fenômenos de adsorção,

volatilização e fotólise apresentam pouca influência em relação ao processo de degradação central, caracterizado pela Fotocatálise Heterogênea.

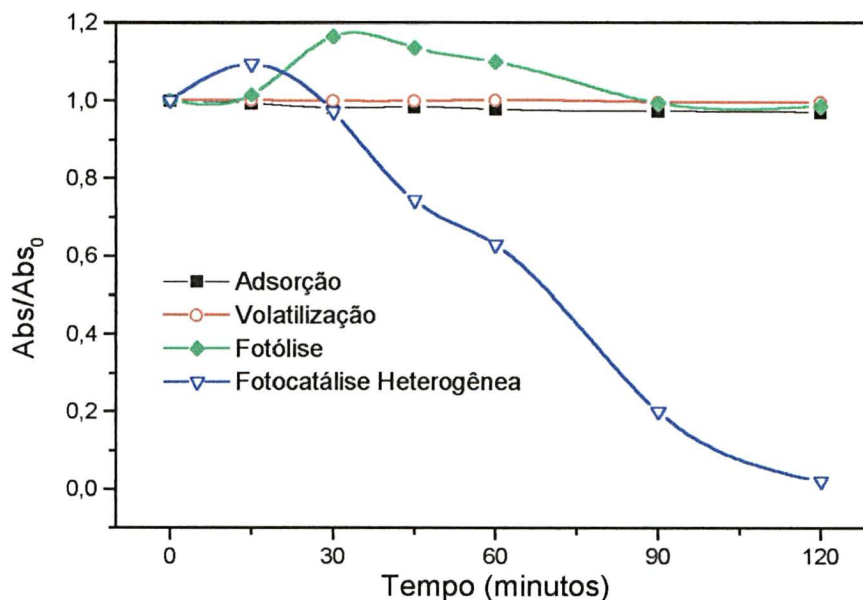


Figura 21. Evolução da concentração de fenol no sistema ZnO/UV durante os processos de adsorção, volatilização, fotólise e fotocatalise heterogênea (Reator A)



Equação 33.

Interessados em verificar todo o potencial dos processos em estudo, a avaliação dos aspectos cinéticos da degradação de fenol foi também investigada no reator de irradiação interna (Reator B). As condições experimentais utilizadas nestes estudos foram aquelas otimizadas anteriormente (pH 4,0 para TiO₂ e 8,0 para ZnO), com exceção de fatores como volume (aumentado para 300 mL) e massa de

semicondutores (aumentada para 75 mg), que foram aumentadas devido à maior capacidade do reator em questão. Neste tipo de reator, o rendimento fotônico corresponde a aproximadamente 10 vezes o valor medido para o reator de irradiação superficial (anexo 1), o que se traduziu numa significativa melhora na eficiência do processo de degradação. Esta melhora pode ser visualizada a partir dos índices de mineralização atestados pelas determinações de carbono orgânico total, que resultaram em 80% para o sistema TiO_2/UV e 73% para o sistema ZnO/UV , em tempos de reação de 120 min, contra os já mencionados 40 e 66%, obtidos na operação do reator superficial. (figura 22 e 23.) A maior eficiência observada para o sistema ZnO/UV (principalmente relativo a mineralização) nos estudos com o reator de irradiação superficial não foi confirmada nestes últimos estudos (reator de irradiação interna ou imersão). Uma justificativa cabível para este fato pode ser encontrada nas características físicas dos reatores e dos semicondutores. O TiO_2 forma uma suspensão que se distribui de maneira relativamente uniforme por toda a extensão de ambos reatores, se estes estiverem sendo agitados convenientemente. Nos estudos envolvendo ZnO , entretanto, a manutenção de uma suspensão homogênea foi praticamente impossível, o que muitas vezes originou depósito do mesmo no fundo do reator. Este fato, mais crítico no reator de maiores dimensões, contribuiu de maneira definitiva para a diminuição de eficiência acima comentada.

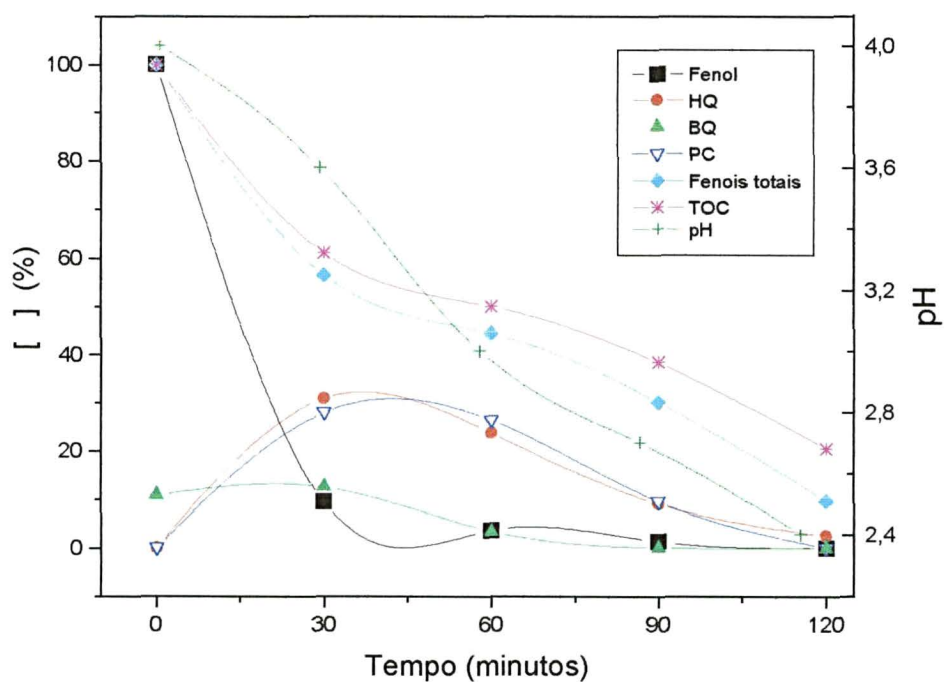


Figura 22. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema TiO_2 -UV Reator B -
(concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10)

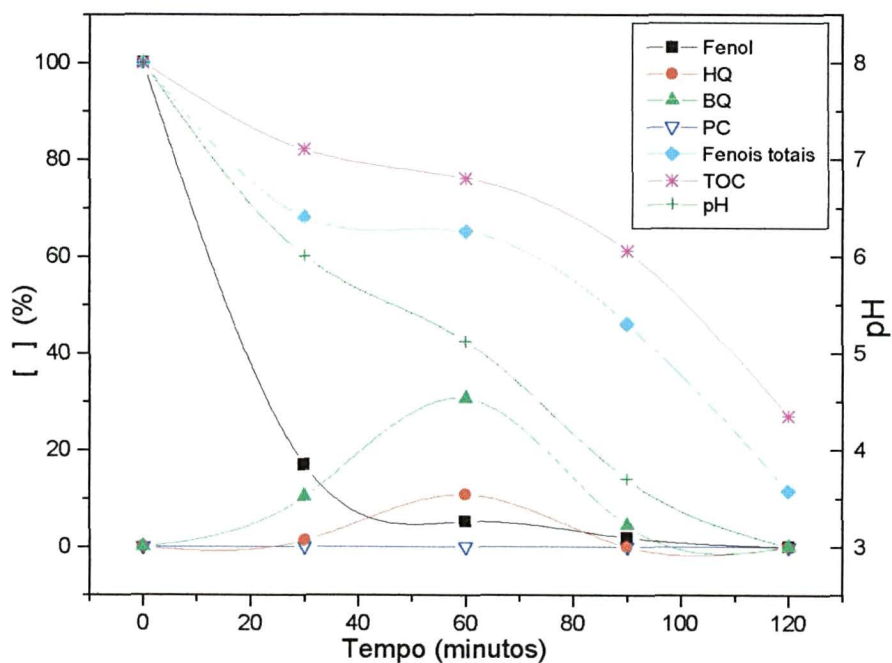


Figura 23. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema ZnO -UV Reator B -
(concentração relativa de intermediários amplificada por um fator 10)

4.3.3. ASPECTOS MECANÍSTICOS NA DEGRADAÇÃO DE FENOL

Os processos oxidativos avançados são, por definição, aqueles em que o radical hidroxila participa como principal agente oxidante. Em função desta característica, torna-se relativamente fácil prever o surgimento de intermediários polihidroxilados durante o decorrer do processo fotoquímico. Embora intermediários como pirogalol (gerado em concentrações abaixo do limite de quantificação cromatográfica) e 1,2,4-benzenotriol (falta de padrão) não tenham sido identificados neste trabalho, a identificação positiva de pirocatecol e hidroquinona confirmam esta via reacional. Complementando os resultados obtidos neste trabalho com antecedentes disponíveis na literatura especializada,^{87,94,98-100} é possível propor uma rota mecanística como a apresentada na Figura 24. Os intermediários pirocatecol, hidroquinona e benzoquinona (reações 1, 2 e 3) surgem como produto da reação direta entre fenol e radical hidroxila. A formação de benzoquinona a partir da reação entre hidroquinona e lacunas fotogeradas é também possível (reação 6). No entanto, estudos de degradação realizados na presença de sequestrantes de radical hidroxila (álcool isopropílico 0,5%) evidenciaram uma escassa atividade fotoquímica do sistema, o que permite estimar uma baixa capacidade oxidativa das lacunas. Intermediários como pirogalol (reação 4), 1,2,4-benzenotriol e hidroxibenzoquinona surgem de reações secundárias, derivando finalmente a outros produtos de degradação, tipicamente ácidos carboxílicos e aldeídos de cadeia curta. O surgimento de ácidos carboxílicos pode ser comprovado pela diminuição progressiva do pH durante o tratamento fotoquímico, antecedente que pode ser confirmado nas Figuras 14, 15, 22 e 23.

Embora diferenças qualitativas e quantitativas tenham sido observadas nos processos fotoquímicos conduzidos na presença de TiO_2 e ZnO , principalmente em relação ao surgimento de intermediários, é difícil propor alternativas mecanísticas diferenciadas. Em função de todos os antecedentes coletados é possível estimar que os mecanismos de reação são bastante similares, sendo que as diferenças observadas são devidas principalmente a problemas de irreprodutibilidade nas condições experimentais em que cada semiconductor foi utilizado. Dentro deste contexto, especial destaque pode ser dado às diferenças na homogeneidade das suspensões, como foi anteriormente comentado.

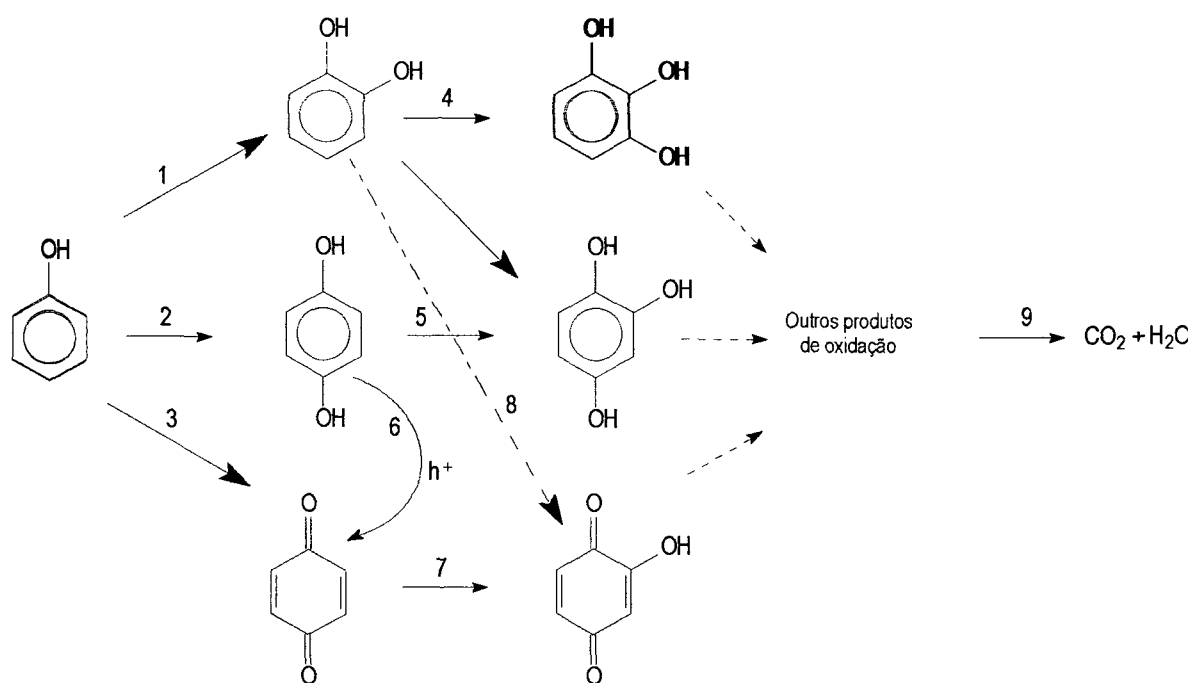


Figura 24. Representação esquemática do mecanismo global de degradação fotoquímica de fenol

4.4. FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA COM H_2O_2

4.4.1. OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DO SISTEMAS UV/ H_2O_2

Com o objetivo de otimizar o sistema fotoquímico assistido por H_2O_2 , principalmente em relação à razão substrato: H_2O_2 , e ao mesmo tempo realizar um estudo comparativo da sua eficiência, em relação às alternativas heterogêneas, realizou-se um estudo via planejamento fatorial de experimentos. Os parâmetros selecionados nesta etapa corresponderam a pH 4,0 para o sistema TiO_2/UV , 8,0 para o sistema ZnO/UV e pH natural (5,5) para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os estudos envolvendo processos heterogêneos foram realizados na presença de 75 mg de semicondutor. Em todos os casos, o tempo de tratamento foi de 30 minutos.

Desta vez, 3 níveis foram selecionadas para cada variável estudada. A variável fotocatalisador foi estudada nos níveis: ausência de fotocatalisador, TiO_2 e ZnO , enquanto que a variável relação molar (H_2O_2 :fenol) nos níveis 0:1, 15:1 e 30:1. O desenho experimental correspondeu, portanto, a um planejamento fatorial 3^2 , cujos resultados (representados pelo teor de fenóis totais) estão resumidamente apresentados na Figura 25. A partir dos resultados apresentados nesta figura, é possível verificar uma elevada eficiência do sistema UV/ H_2O_2 , fato que permitiu a obtenção de degradações superiores a 90%, para ambos níveis de concentração, em tempos de reação de 30 min. Considerando-se que em idêntico tempo de reação a fotólise proporciona índices de degradação inferiores a 20%, o efeito positivo do H_2O_2 torna-se bastante evidente.

Em condições otimizadas, o processo fotocatalítico heterogêneo permitiu alcançar degradações de 55% e 35%, para TiO_2 e ZnO , respectivamente. Na presença de H_2O_2 , em ambos níveis de concentração, o processo heterogêneo melhorou sensivelmente a sua eficiência, apresentando índices de degradação superiores a 90%. De acordo com estes resultados, elevadas eficiências de degradação podem ser conseguidas nos sistemas fotoquímicos assistidos por H_2O_2 , mesmo na ausência dos semicondutores.

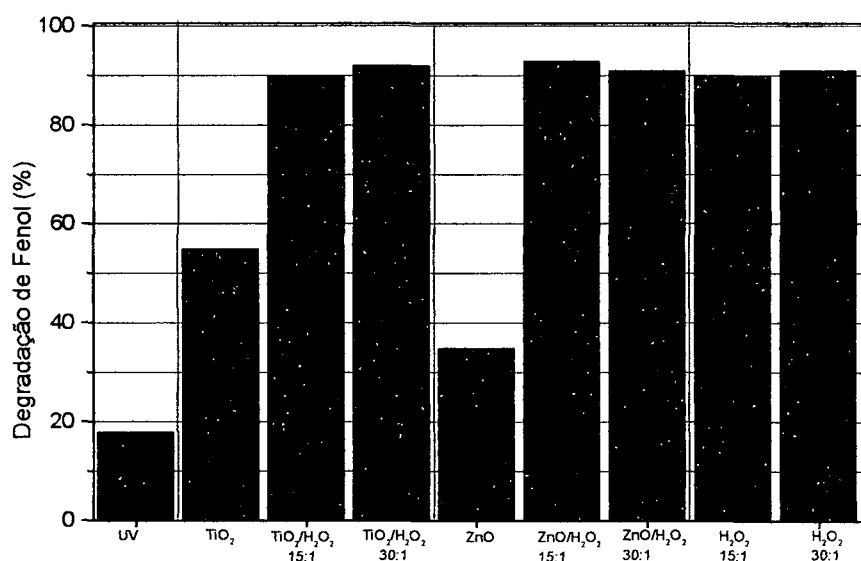


Figura 25. Estudo comparativo da eficiência de degradação dos sistema fotoquímicos em estudo obtidos através do tratamento de Fenol $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ no reator B

A presença de Fe^{3+} nos sistemas poderia influenciar os processos de degradação no sentido de possibilitar a produção de doses adicionais de radicais hidroxila o que configura um sistema foto-fenton. Como os objetivos estavam centrados na performance dos sistemas fotoperóxido, TiO_2/UV e ZnO/UV e como as

concentrações de Fe^{3+} eram abaixo da necessária para uma efetiva atividade fenton, estes processos não foram avaliados.

Monitorando-se o processo de degradação por espectroscopia UV-VIS obtiveram-se resultados bastante esclarecedores sobre a performance dos processos em estudo. Nos sistemas heterogêneos (Figura 26), o TiO_2 provoca um significativo aumento de sinal na região do visível, certamente por formação de estruturas quinônicas fortemente coloridas, e apenas uma discreta redução do sinal na região em que fenol e os respectivos intermediários absorvem fortemente ($\lambda < 300 \text{ nm}$). No mesmo tempo de reação (60 min), o ZnO induz uma descoloração praticamente completa da amostra, assim como uma redução mais significativa na região correspondente a fenol.

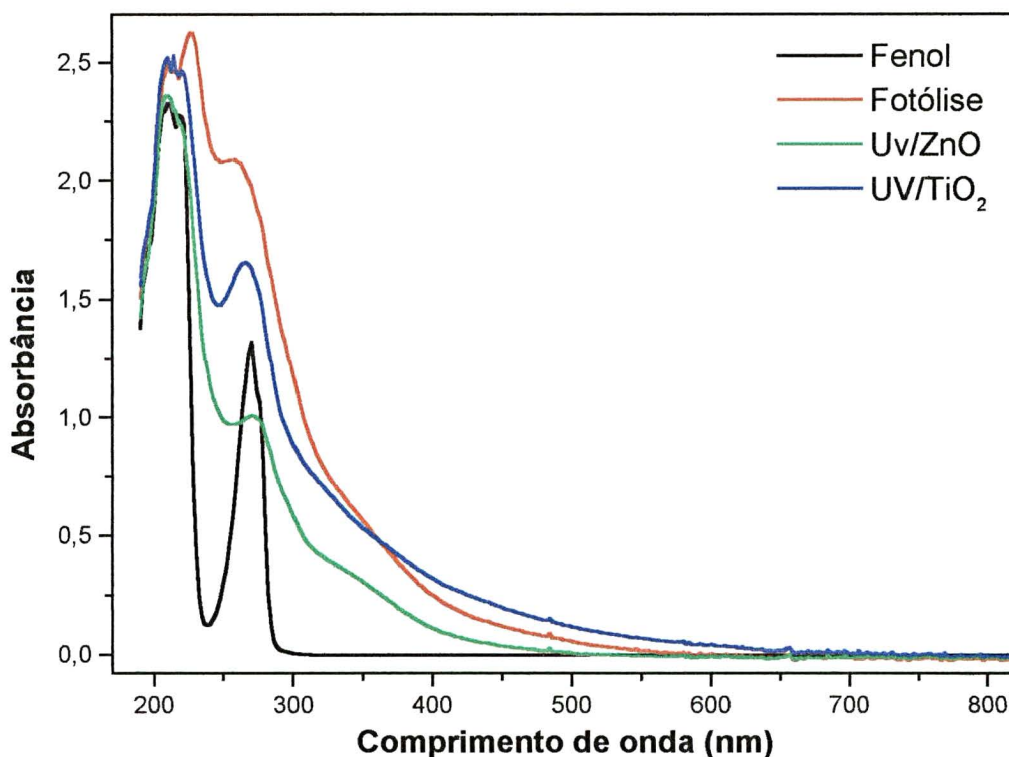


Figura 26. Degradação fotoquímica de fenol monitorada por espectroscopia UV-VIS, junto ao reator A através de sistemas heterogêneos.

Por sua vez, os sistemas homogêneos (Figura 27), apresentam uma elevada capacidade de degradação das estruturas responsáveis pela absorção na região próxima a 300 nm, sem acrescentar, em momento algum, cor às amostras. Um fato que merece especial destaque está representado pela elevada eficiência do sistema que opera com a menor proporção de H_2O_2 , em relação à degradação de estruturas associadas a absorção na região próxima a 200 nm. Tratam-se de espécies químicas resistentes ao tratamento fotoquímico, representadas maioritariamente por ácidos carboxílicos e aldeídos de cadeia curta.¹⁰⁰

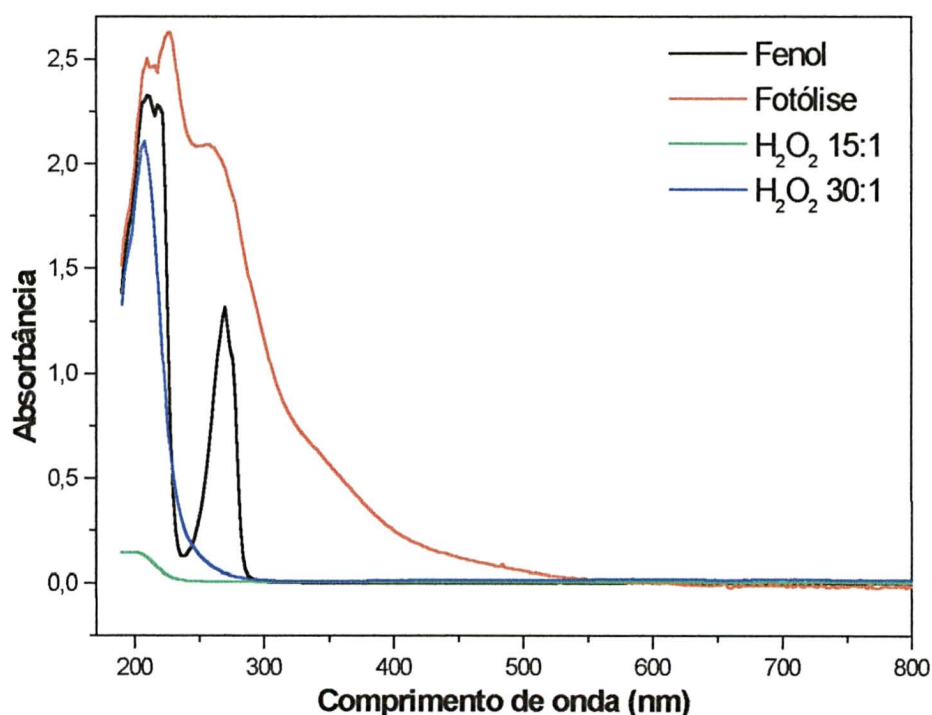


Figura 27. Degradação fotoquímica de fenol monitorada por espectroscopia UV-VIS. junto ao reator A através de sistemas homogêneos.

O fato dos menores níveis de peróxido proporcionarem maiores eficiências de degradação não é um fato surpreendente. O efeito prejudicial de elevadas concentrações do oxidante, por reações paralelas consumidoras de radical hidroxila, é um fato bastante documentado na literatura especializada.^{94,98,99}

4.4.2. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL

Como discutido nos itens anteriores, o H_2O_2 não somente melhora a eficiência dos sistemas dotados de semicondutores (TiO_2 e ZnO), como atua com eficiência sensivelmente superior na ausência destes. O perfil de degradação de fenol foi o mais favorável observado até o presente momento, atingindo, como mostrado na Figura 28, níveis de degradação superiores a 98% em apenas 15 minutos de reação. Embora as estruturas fenólicas sejam degradadas com igual facilidade, o teor de carbono orgânico total é reduzido com um perfil cinético menos favorável. De qualquer maneira, mineralizações superiores a 90% em tempos de reação de 120 min corresponderam a alguns dos melhores resultados conseguidos.

Uma vez que a proposta de trabalho envolve a remediação de resíduos, a inclusão de outras espécies de elevado potencial poluente (H_2O_2) torna-se altamente inconveniente. Por este motivo, o monitoramento do peróxido residual foi realizado ao longo de todo o estudo cinético de degradação. Os resultados (Figura 28) demonstram um elevado consumo de peróxido, o que permite uma redução da ordem de 90% em tempos de reação de 30 min. Uma vez que adequados índices de mineralização são

conseguidos após 90 min de tratamento, tempo em que o peróxido residual atinge concentrações desprezíveis, é possível concluir que o tratamento proposto não acrescenta elementos que possam comprometer a qualidade final do resíduo.

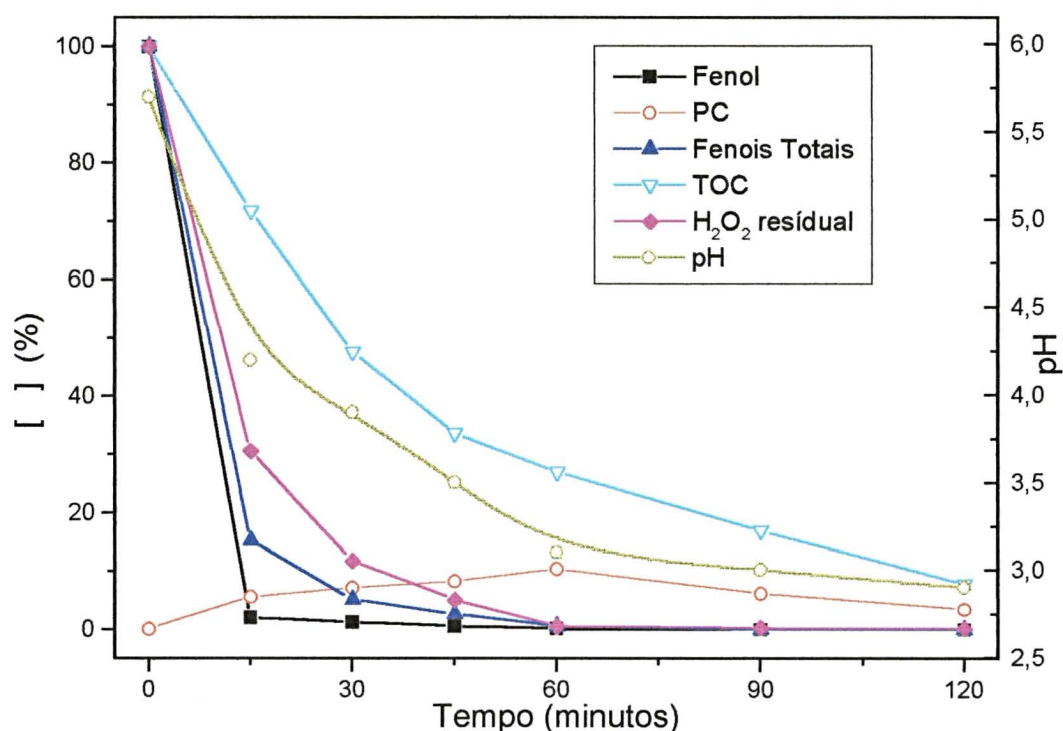


Figura 28. monitoramento da cinética de degradação de fenol no sistema H_2O_2 -UV

Os principais intermediários observados nos sistemas heterogêneos não foram identificados neste sistema. Com exceção da espécie pirocatecol, que foi detectada em baixos níveis (Figura 28). A ausência dos intermediários hidroquinona e 1,4 benzoquinona justifica a ausência de absorções na região visível durante o processo de degradação.

4.5. AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS SISTEMAS EM ESTUDO

A partir dos resultados obtidos nos estudos cinéticos de degradação, e visando a comparação dos diversos sistemas fotoquímicos estudados, vários parâmetros de interesse foram calculados. Nos estudos, as constantes de velocidade foram assumidas como de primeira ordem, como descrito pela equação abaixo:



Além das constantes de velocidade (K_0), a Tabela 5 apresenta os parâmetros: velocidade inicial do processo (V_0), tempo necessário para a degradação de 50% da espécie ($t_{1/2}$), tempo necessário para a degradação de 99% da espécie ($t_{99\%}$) e ainda o rendimento quântico relativo (ϕ_r) da reação. Este último parâmetro é definido como sendo a razão entre a fração molecular fototransformada em função da fração fotônica absorvida, a qual é traduzida pelo rendimento fotônico, cujos níveis obtidos para os sistemas fotoreatores (A) e (B) foram respectivamente $3,96 \times 10^{-6}$ e $3,33 \times 10^{-5}$ mol de fótons por litro de solução irradiada por minuto.

Como era de se esperar, todos os parâmetros cinéticos são mais favoráveis nos estudos que envolvem a utilização do reator de irradiação interna (B). É importante salientar a este respeito que, embora este reator apresente um rendimento fotônico 10 vezes superior ao seu análogo de menor eficiência, o rendimento quântico da reação tende a diminuir ao invés de aumentar de maneira proporcional. Este fato sugere que,

apesar do reator gerar uma fração fotônica superior, esta é somente parcialmente aproveitada, o que induz uma diminuição nos valores absolutos de (ϕ_r).

Comparando-se os sistemas heterogêneos e homogêneos, a diferença é notável, a favor do sistema assistido por H_2O_2 .

Tabela 5. Parâmetros de eficiência para os estudos realizados

Espécie	Sistema	K_0 (min^{-1})	V_0 ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)	$t_{99\%}$ (min)	ϕ_r (1×10^{-3})
Fenol	TiO ₂ -UV (A)	0,018	$1,8 \times 10^{-5}$	35	>120	5,3
	ZnO-UV (A)	0,019	$1,9 \times 10^{-5}$	40	>120	5,8
	TiO ₂ -UV (B)	0,043	$4,3 \times 10^{-5}$	13	30	1,8
	ZnO-UV (B)	0,054	$5,4 \times 10^{-5}$	18	30	1,4
	H ₂ O ₂ -UV (B)	0,08	8×10^{-5}	7	15	2

4.6. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE LICOR NEGRO

Em função de todos os resultados apresentados até o momento, é possível concluir que o processo fotoquímico de melhor desempenho está representado pelo sistema H_2O_2 -UV. Assim sendo, este processo foi escolhido para a realização de estudos de degradação envolvendo efluentes industriais.

O efluente estudado, licor negro, é um resíduo característico das indústrias papeleras, resultante do processo de polpação de madeira. No processo (Kraft), a madeira é tratada a quente com uma mistura de NaOH e Na_2S , o que provoca a sua delignificação em índices de aproximadamente 95%. O licor negro representa portanto, um resíduo complexo, principalmente devido ao fato do mesmo possuir alta carga orgânica, sendo essencialmente constituída de fragmentos de lignina.^{38,40-42}

4.6.1. OTIMIZAÇÃO PRELIMINAR DO SISTEMA UV/ H_2O_2

O planejamento experimental utilizado nos estudos de otimização foi composto de duas variáveis (pH e volume de H_2O_2 30%), cada uma estudada em dos níveis (4 e 8 para pH e 1 e 3 mL para volume de H_2O_2), o que configura um planejamento 2^2 , com ponto central em duplicata representado pelas condições pH: 6 e volume de H_2O_2 : 2 mL. O licor negro foi utilizado numa forma diluída (1:500 v/v), e submetido a tratamentos de 30 min. A representação geométrica dos resultados é apresentada na Figura 29, na qual mostram-se resultados de degradação de fenóis totais. A partir deste resultado,

fica claro que a melhor condição para a degradação do licor negro é aquela representada pelo menor nível de H_2O_2 e pelo maior pH. O fato do processo ser favorecido em elevados valores de pH pode ser explicado em termos de favorecimento do processo de absorção de radiação, em função do maior coeficiente de absorção molar apresentado pelo radical ânion em 254 nm.^{89,94} Um segundo fator que pode explicar as melhoras de eficiência em valores elevados de pH está relacionado com o favorecimento da reação de dismutação característica do peróxido, a qual leva à formação de quantidades adicionais de radical hidroxila⁹⁸ (equações 35 e 36).

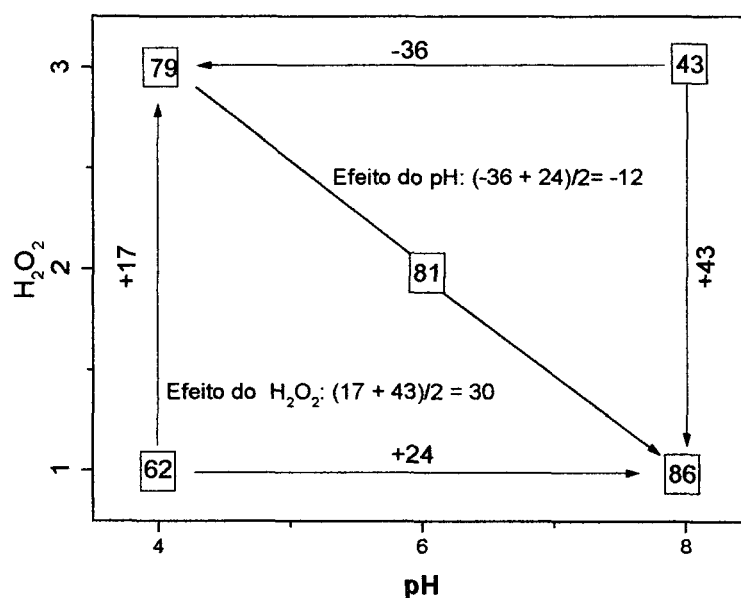
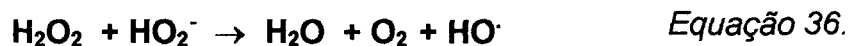


Figura 29. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

4.6.2. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE LICOR NEGRO

Trabalhando nas condições otimizadas (pH 8,0 e 1 mL de H_2O_2 30%) realizaram-se estudos cinéticos de degradação, utilizando-se o reator de irradiação interna. Monitorando-se o processo por espectroscopia UV-VIS (Figura 30), foi possível verificar uma cinética de descoloração muito favorável, o que propiciou a descoloração praticamente completa do resíduo em tempos de 15 minutos. Os compostos responsáveis pelo sinal em regiões do ultravioleta próximo foram também rapidamente degradados, em tempos inferiores a 45 min.

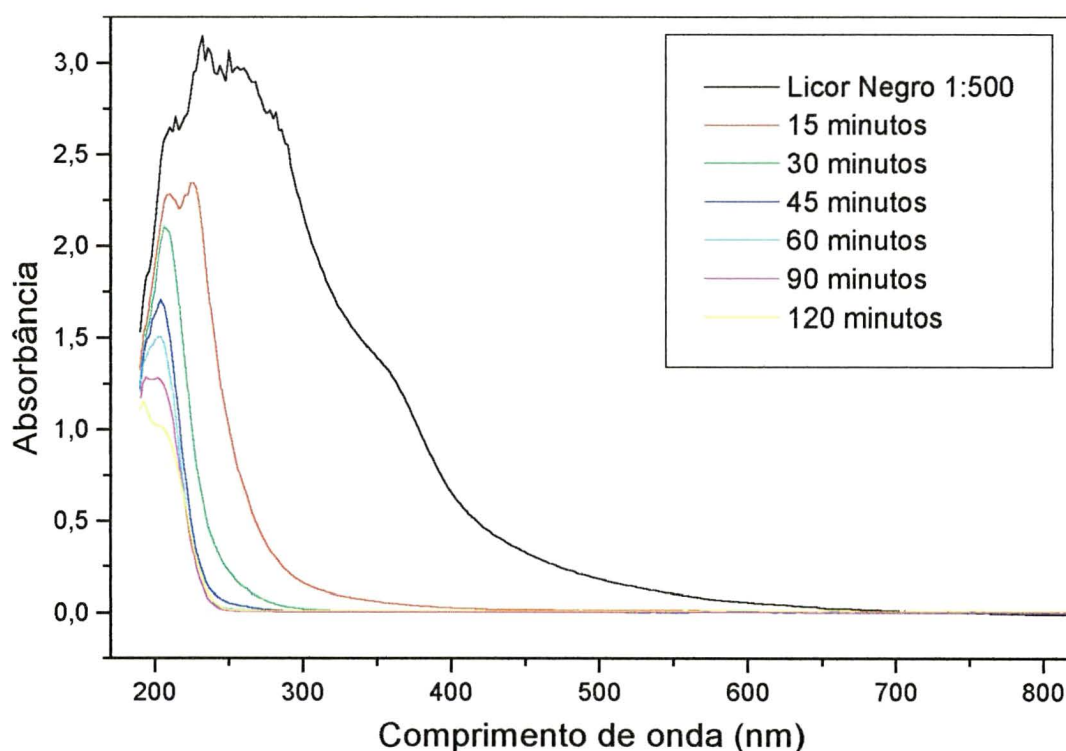


Figura 30. Espectro UV-VIS de amostras do Licor Negro (UV/ H_2O_2) - Licor negro: 300 mL (1:500, v/v);
pH: 8,0, H_2O_2 : 1 mL (30%); Oxigênio: 60-70 mLmin^{-1}

Coerentemente, o teor de fenóis totais foi totalmente removido em tempos da ordem de 30 minutos (Figura 31). A cinética do processo de mineralização foi um pouco menos favorecida que o processo de descoloração. Mesmo assim, permitiu a redução de 90% do teor de carbono orgânico total em tempos inferiores a 120 min. Como nos estudos precedentes, o consumo de peróxido foi relativamente rápido, o que evita a permanência de resíduos uma vez concluído o tratamento proposto.

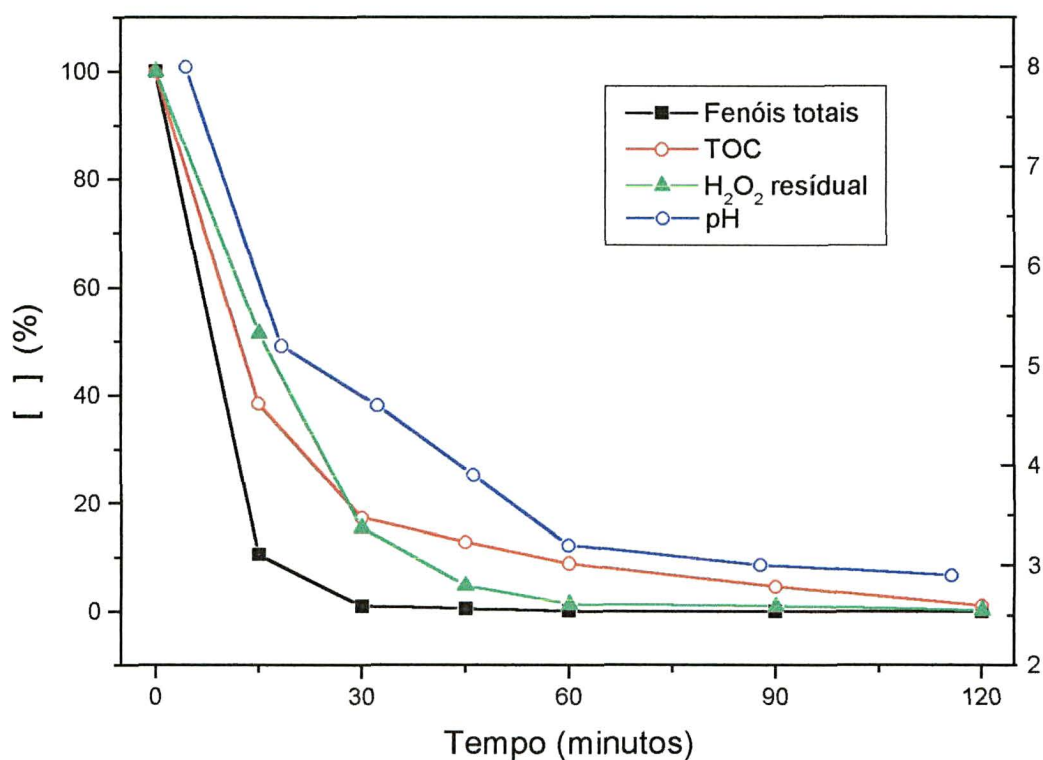


Figura 31. Cinética de degradação de Licor Negro no sistema UV/H₂O₂

Licor negro: 300 mL (1:500, v/v); pH: 8,0, H₂O₂: 1 mL (30%); Oxigênio: 60-70 mLmin⁻¹

4.7. TESTES DE TOXICIDADE (FENOL E LICOR NEGRO)

Em geral, a eficiência dos sistemas propostos para o tratamento de resíduos industriais costuma ser expressa na forma de redução de um conjunto de parâmetros físico-químicos (ex. Cor, DQO, etc.), os quais, embora universalmente aceitos, podem não representar o verdadeiro grau de remediação induzido no resíduo. Por considerar que o processo de remediação envolve princípios muito mais abrangentes, os estudos cinéticos de degradação de licor negro foram também acompanhados de testes de toxicidade, utilizando-se como organismo indicador a bactéria *Escherichia coli*. Nestes estudos, a inibição do processo respiratório da cultura de bactérias, quando na presença da amostra testada, é correlacionada com a toxicidade aguda apresentada pela mesma. O peróxido de hidrogênio apresenta um importante efeito inibidor no processo de respiração da bactéria utilizada na avaliação da toxicidade aguda. Uma vez que este agente oxidante é totalmente consumido somente em tempos próximos a 60 minutos (figura 31.), é necessário admitir que qualquer valor de toxicidade encontrado em tempos inferiores a este, deve corresponder a somatória dos efeitos inibitórios produzidos pelo fenol, licor negro, intermediários de degradação e o próprio peróxido de hidrogênio. Além da toxicidade medida nas amostras de interesse, na Figura 32 e 33 foram incluídas colunas que correspondem às toxicidades apresentadas pelo H_2O_2 , quando na mesma concentração residual encontrada na amostra em estudo. Desta forma, a toxicidade efetiva do fenol, licor negro residual e das respectivas espécies transientes, deve ser entendida como a diferença entre as colunas em questão. Observa-se que tanto para fenol como para licor negro toxicidades iniciais

relativamente baixas foram observadas (10 e 12 % de inibição, respectivamente). No decorrer do tratamento fotoquímico, aumentos de toxicidade podem ser observados, o que pode ser facilmente explicado em termos de formação de intermediários mais tóxicos do que o material de partida. O importante é que, após 30 min, a toxicidade diminui sensivelmente, atingindo, no caso do licor negro, índices próximos de zero.

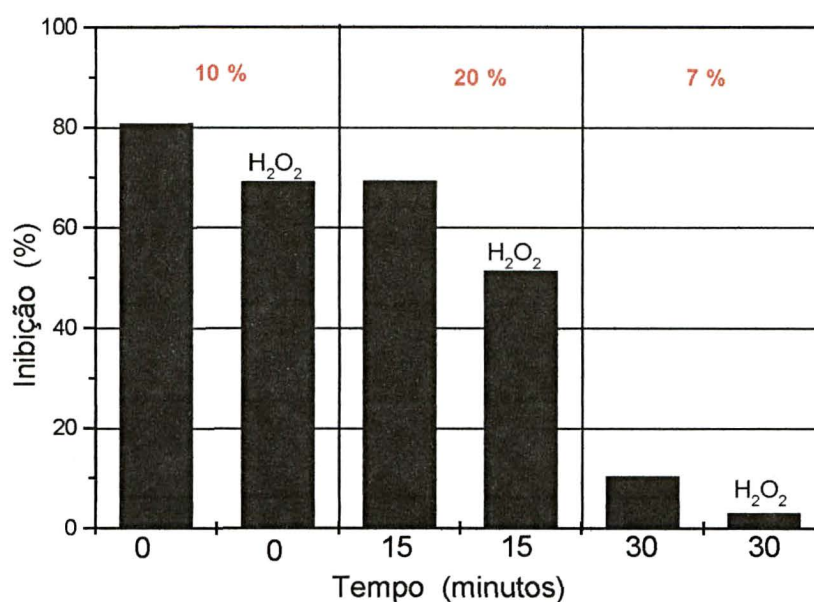


Figura 32. Monitoramento da toxicidade aguda durante a degradação de fenol; os números em vermelho representam o percentual de inibição relativo ao fenol

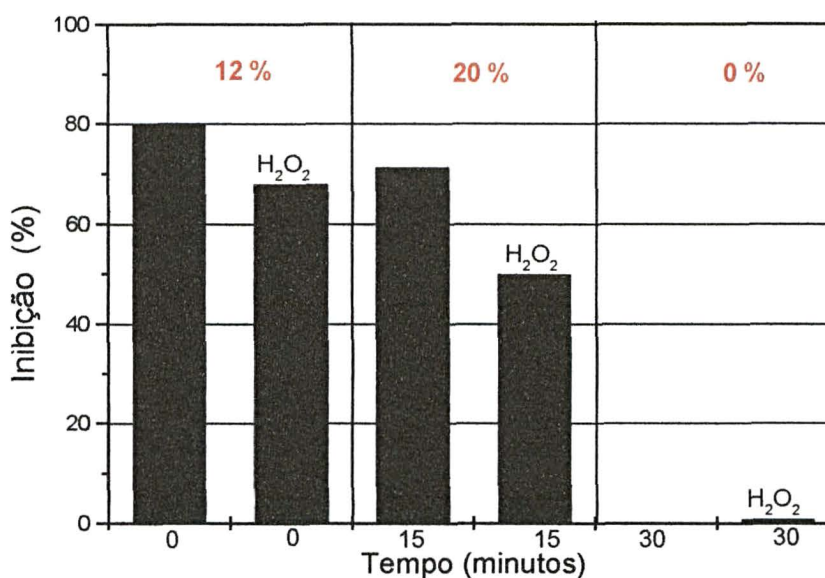


Figura 33. Monitoramento da toxicidade aguda durante a degradação de licor negro; os números em vermelho representam o percentual de inibição relativo ao Licor negro

5.8. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ORTOCLOROFENOL

O planejamento experimental utilizado nos estudos de otimização foi composto de duas variáveis (pH e relação molar H₂O₂:clorofenol), cada uma estudada em dois níveis (4 e 8 para pH e 15:1 e 30:1 para a relação molar), o que configura um planejamento 2², com ponto central em duplicata representado pelas condições pH: 6 e relação molar 15:1. A representação geométrica dos resultados (degradação de fenóis totais em um tempo de reação de 30 minutos) é apresentada na figura 34.

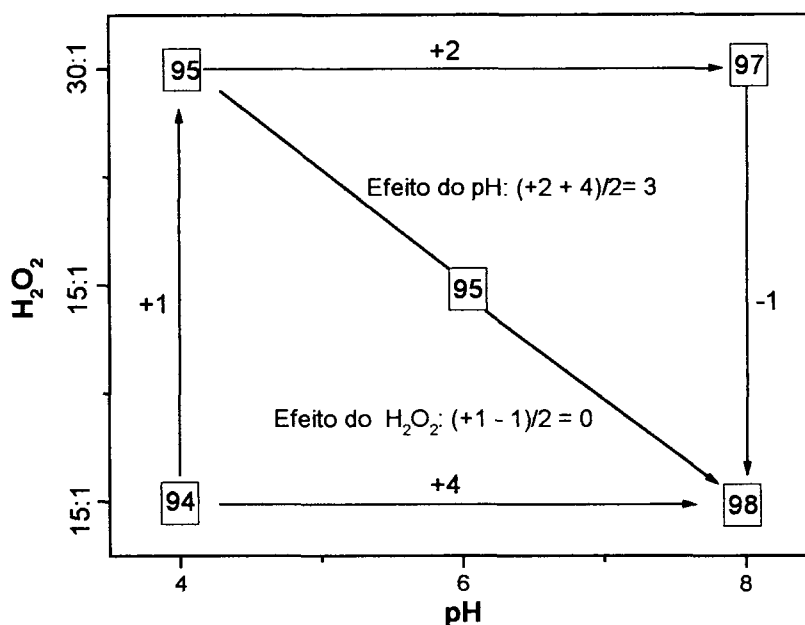


Figura 34. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2^2

O processo de degradação de o-clorofenol mostra-se tão eficiente, que não é possível observar diferenças significativas entre as diversas condições experimentais utilizadas. Ante tal situação, e por uma questão de simplificação e economia, optou-se por utilizar as soluções de ortoclorofenol em seu pH natural (em torno de 5,5) e os menores níveis de H_2O_2 .

4.8.1. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE ORTOCLOROFENOL

Utilizando-se os parâmetros habituais e aplicando-se o processo H_2O_2 -UV nas condições previamente otimizadas, o perfil completo do processo de degradação de

ortoclorofenol foi investigado. Para comparação, os processos fotoquímicos heterogêneos foram também aplicados, utilizando-se as condições otimizadas nos experimentos referentes a fenol.

Utilizando-se os parâmetros de fenóis totais (Figura 35) e carbono orgânico total (Figura 36), é possível verificar uma eficiência de degradação bastante diferenciada para o sistema H_2O_2 -UV. Nos sistemas heterogêneos, a remoção de formas fenólicas requer um tempo de reação da ordem de 90 min, enquanto que o sistema homogêneo permite resultados similares em tempos inferiores a 30 min. Observações similares podem ser feitas em relação ao processo de mineralização. A elevada eficiência do sistema homogêneo permite remoções da mesma ordem, em tempos que correspondem aproximadamente a metade dos praticados nos sistemas heterogêneos.

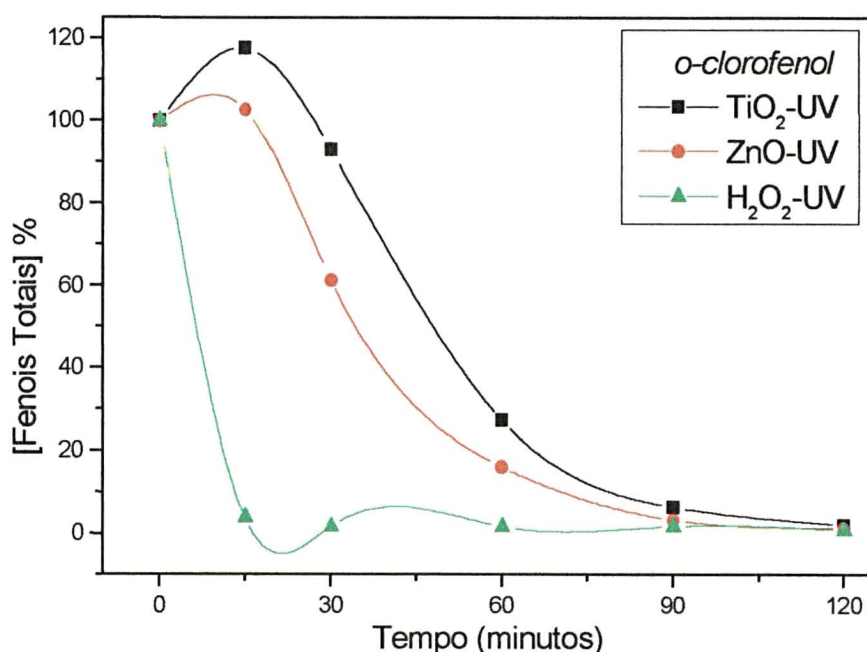


Figura 35. Monitoramento da remoção de fenóis totais

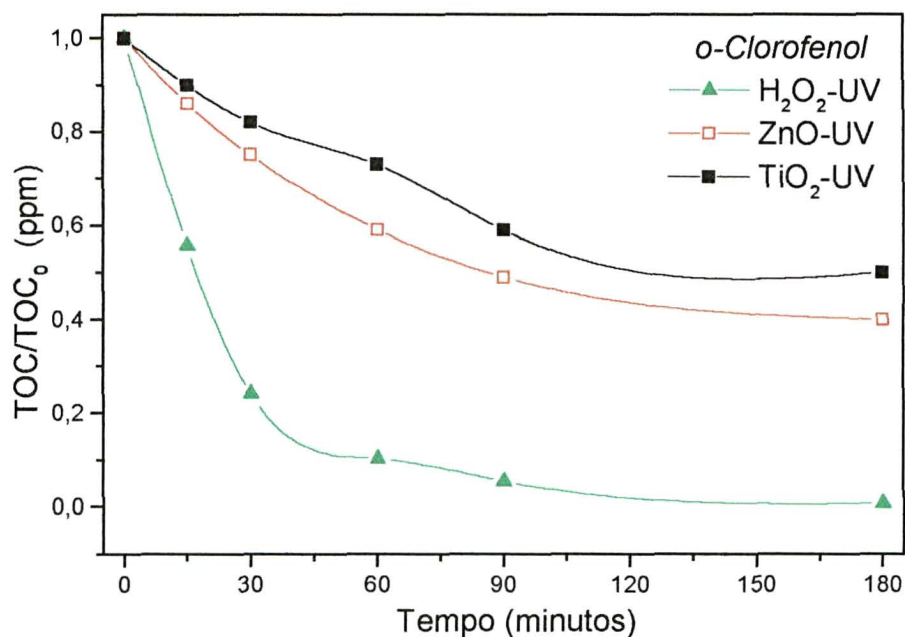


Figura 36. Monitoramento da remoção de carbono orgânico total durante a degradação de ortoclorofenol

Nos processos heterogêneos, a degradação do substrato de interesse e o surgimento de intermediários coloridos é bastante evidente. O monitoramento através de espectroscopia UV-VIS foi realizado e está apresentado nas figuras 37 e 38 para os sistemas TiO₂/UV e ZnO/UV respectivamente. Em ambos casos, tempos superiores a 60 min são necessários para uma eficiente remoção de espécies que absorvem nas proximidades de 250 nm (estruturas benzenóides). Quando o sistema homogêneo é utilizado (Figura 39), observa-se uma degradação muito mais rápida de clorofenol, sem produção de intermediários coloridos. A rápida eliminação das estruturas benzenóides é um fato que também merece especial destaque.

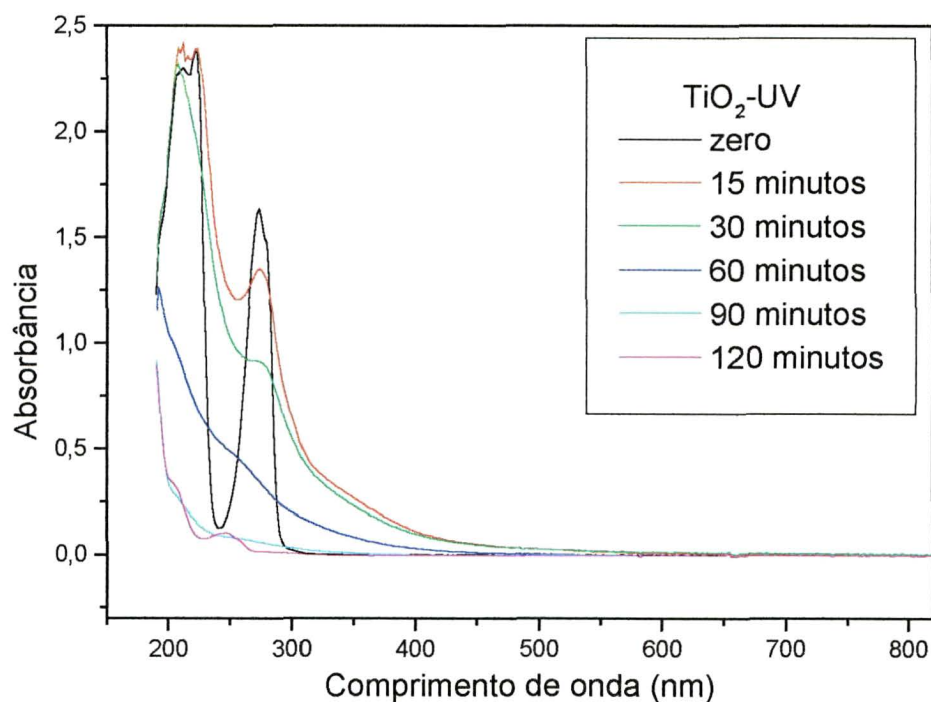


Figura 37. Espectros de absorção para a cinética realizada com o-Clorofenol junto ao sistema TiO_2 -UV no fotoreator B.

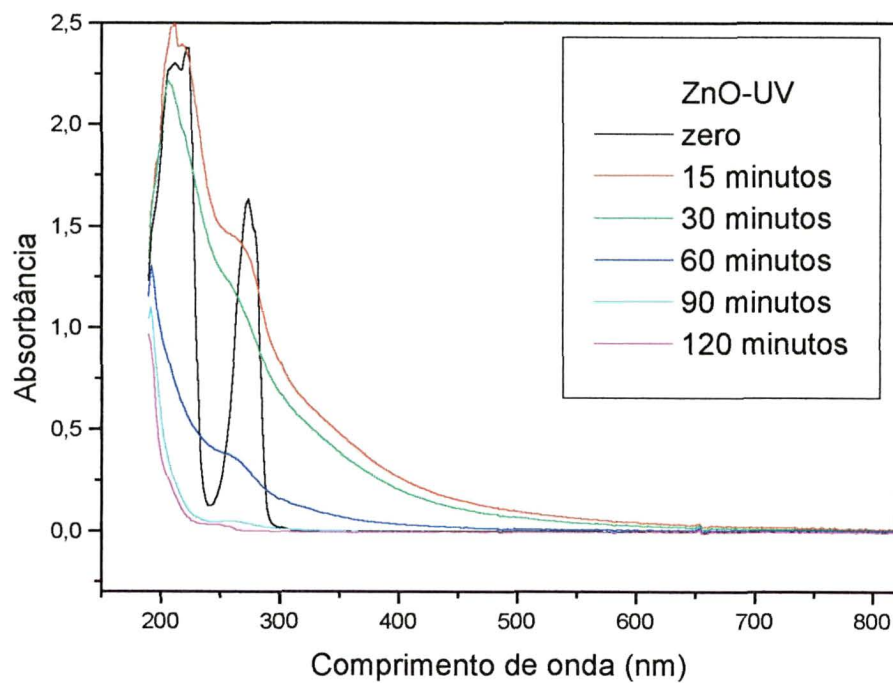


Figura 38. Espectros de absorção para a cinética realizada com o-Clorofenol junto ao sistema ZnO-UV no fotoreator B.

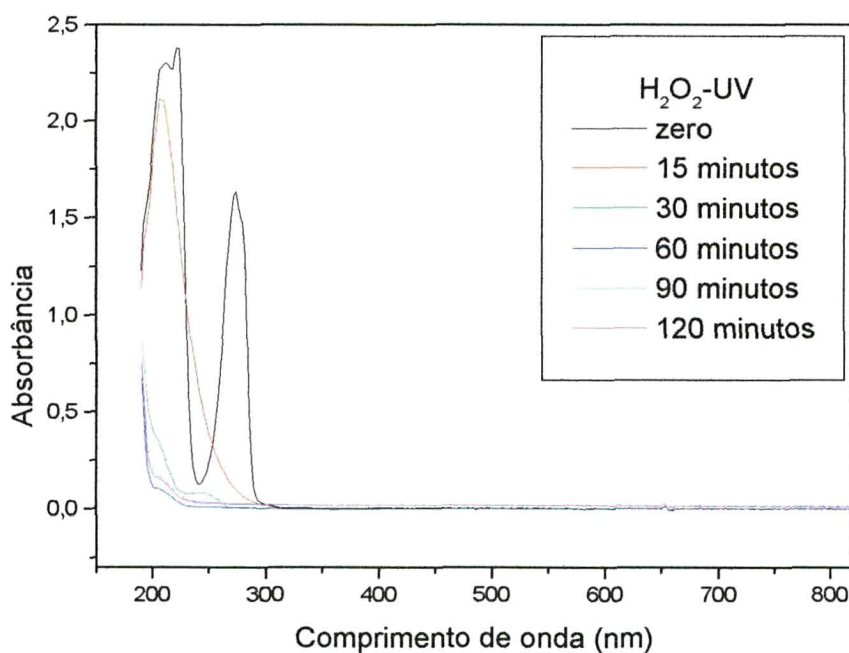


Figura 39. Espectros de absorção para a cinética realizada com o-Clorofenol junto ao sistema H_2O_2 -UV no fotoreator B.

Pelos motivos explicados anteriormente, principalmente os relacionados com a necessidade de demonstrar a não-inclusão de outros agentes poluentes, o sistema fotoperóxido foi avaliado em termos de H_2O_2 residual. Novamente, os resultados (Figura 40) mostram que há coincidência entre o tempo requerido para mineralização máxima e consumo praticamente completo deste oxidante.

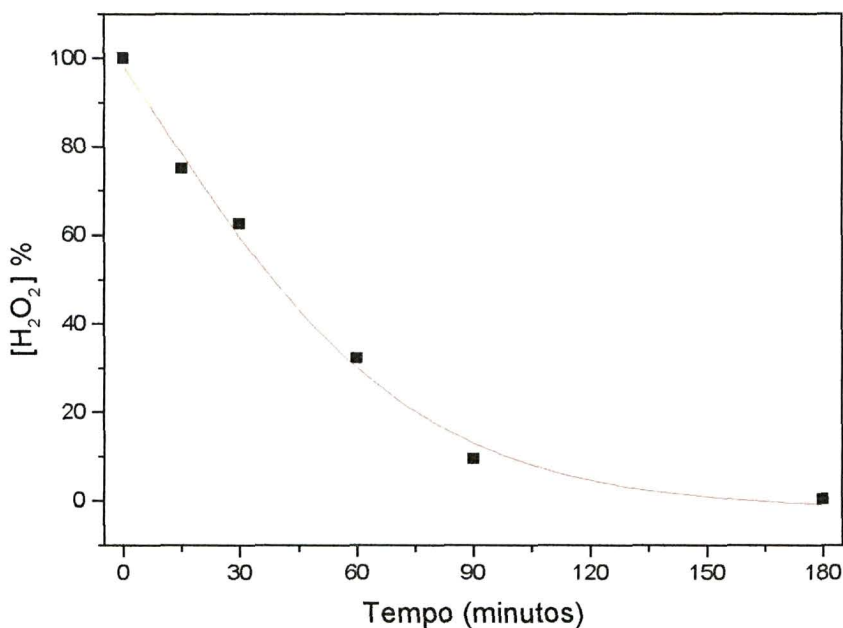


Figura 40. Níveis de H_2O_2 residual encontrados durante a cinética de ortoclorofenol submetido a tratamento fotoquímico junto ao sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Alguns pesquisadores apontam a decoloração como o passo inicial do processo de degradação de espécies deste tipo. Interessados em verificar a evolução de cloretos, utilizou-se um procedimento potenciométrico que permitiu a obtenção dos resultados apresentados na Figura 41. No sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$, a liberação de cloretos segue uma cinética bastante favorável, alcançando uma saturação em tempos da ordem de 30 minutos. Nos sistemas heterogêneos a decoloração é significativamente mais lenta, não atingindo a estabilização nos tempos de reação praticados. No primeiro caso podemos supor que a molécula de clorofenol foi completamente decolorada, enquanto que no segundo o processo deve levar tempos significativamente maiores.

Um resumo de todos os antecedentes experimentais do processo de degradação de o-clorofenol é apresentado na Figura 42.

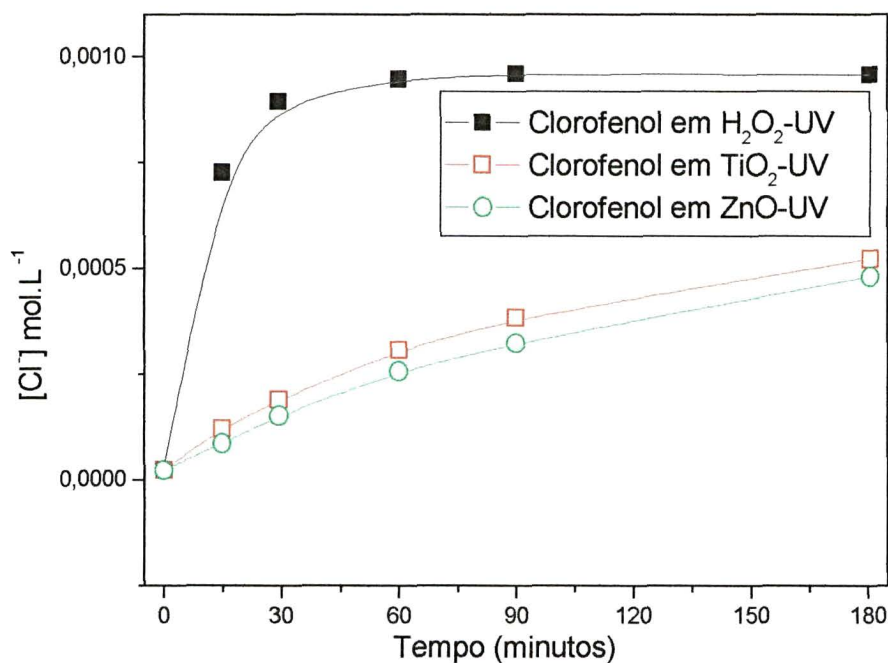


Figura 41. Análise de cloretos realizada junto aos sistemas H₂O₂-UV; TiO₂-UV e ZnO-UV para as cinéticas com Clorofenol 1,0 x10⁻³ mol.L⁻¹.

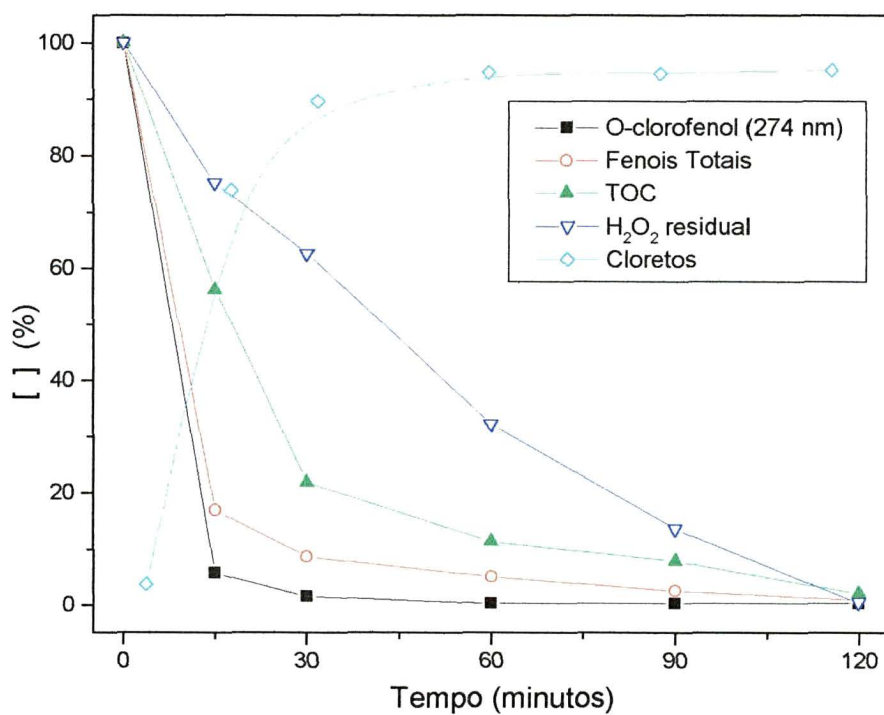


Figura 42. Cinética de degradação de ortoclorofenol no sistema UV/H₂O₂

Volume: 300 mL [1,0x10⁻³ mol.L]; pH:8,0; H₂O₂ 15:1; Oxigênio: 60-70 mLmin⁻¹

4.9. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

4.9.1. ESTUDO PRELIMINAR DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE KRAFT E₁

O planejamento experimental utilizado nos estudos de otimização foi composto de duas variáveis (pH e volume de H₂O₂ 30%), cada uma estudada em dois níveis (pH 4 e 8; 1 e 3 mL para volume de H₂O₂), o que configura um planejamento 2², com ponto central em duplicata representado pelas condições pH: 6 e volume de H₂O₂ 2 mL. O efluente foi filtrado com papel filtro quantitativo faixa preta e submetido a tratamentos de 30 minutos. A representação geométrica dos resultados é apresentada na Figura 43, na qual mostram-se resultados de degradação de fenóis totais.

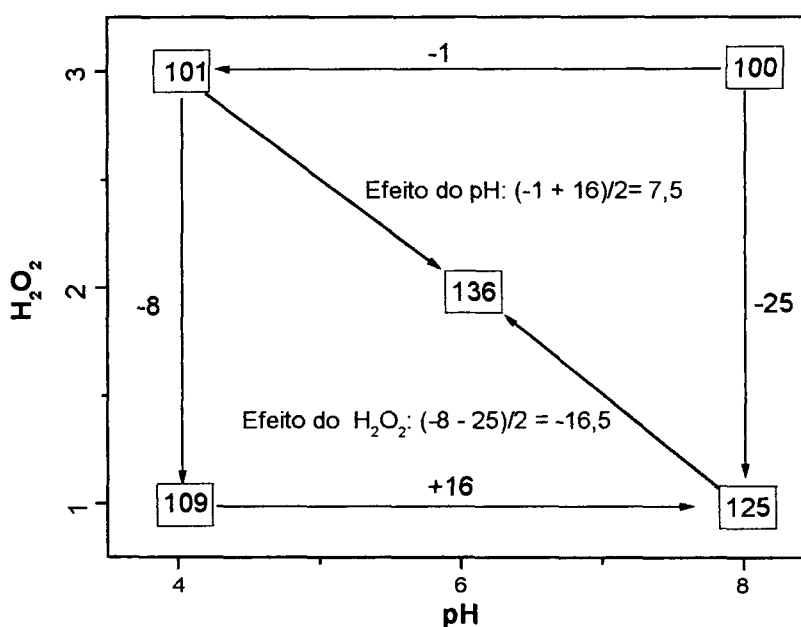


Figura 43. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2² para a cinética de degradação do Efluente de branqueamento Kraft E₁

Embora a técnica de Folin-Ciocalteu não seja a mais adequada para uma otimização deste tipo, uma vez que o processo de degradação fotoquímica leva a formação de espécies polihidroxiladas e quinônicas que podem dar um sinal ainda maior que o composto de partida, o teor de fenóis totais foi, dentro do conjunto de ferramentas analíticas disponíveis, a melhor alternativa. Pelos motivos antes comentados, a eficiência dos sistema foi considerada como sendo proporcional ao índice de fenóis totais, o que nos leva a concluir que as melhores condições de degradação estão representadas pelo ponto central. Apesar dos estudos terem indicado o ponto central como melhor condição de degradação, optamos em fazer uso de outra condição, considerada igualmente favorável, mas que utiliza menos H_2O_2 . As condições para as cinéticas de degradação do efluente de branqueamento Kraft E₁ podem então ser representadas por; pH 8,0 e 1mL de H_2O_2 .

4.9.2. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE KRAFT E₁

A partir das condições otimizadas realizaram-se estudos cinéticos de degradação, utilizando-se o reator de irradiação interna. Monitorando-se o processo por espectroscopia UV-VIS (Figura 44), foi possível verificar uma cinética de descoloração bastante desfavorável, caracterizada pela degradação parcial das espécies que absorvem na região visível.

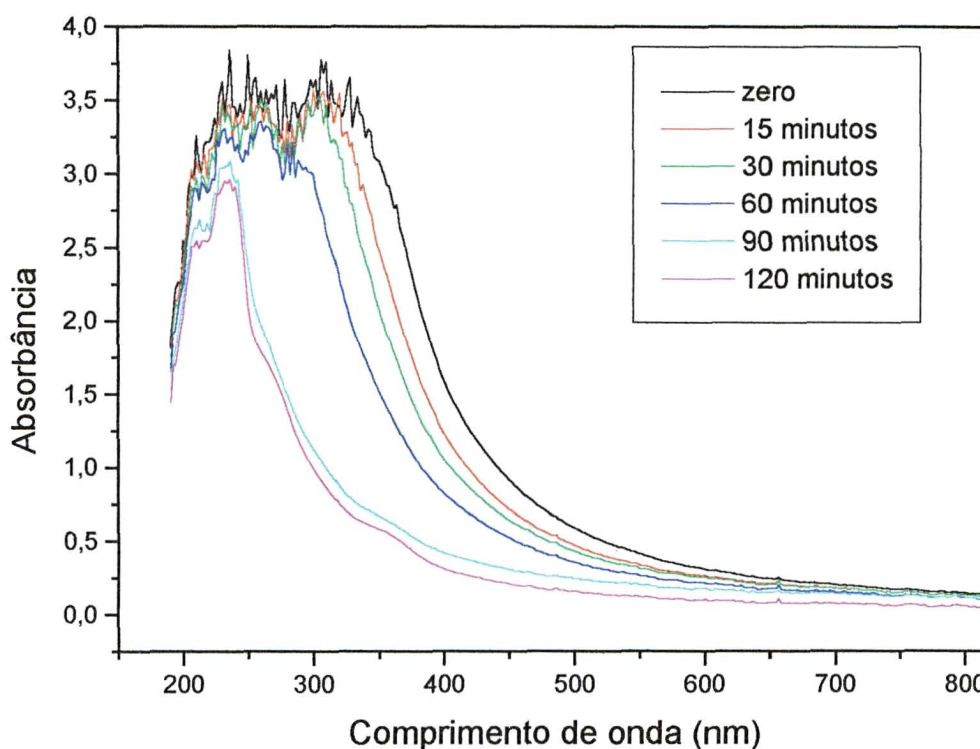


Figura 44. Espectros de absorção para a cinética realizada com o Efluente de branqueamento Kraft E₁

As espécies responsáveis pela absorção na região ultravioleta próximo foram degradadas com relativa eficiência, não sendo completamente eliminadas mesmo nos maiores tempos de tratamento praticados.

Um estudo mais completo, realizado através dos parâmetros fenois totais, cloretos e carbono orgânico total, revelou que o sistema alcança degradações de apenas 40% das formas fenólicas em duas horas de tratamento, conseguindo atingir neste mesmo período um máximo de 50% de mineralização, como pode ser observado pelo ensaio de carbono orgânico total (figura 45). A evolução de cloretos apresenta um aspecto crescente, indicando que a decoloração foi incompleta. O parâmetro peróxido de

hidrogênio residual diminuiu em quase 90% em 30 minutos de tratamento. Este fator pode justificar em termos, a deficiência do sistema no tratamento deste efluente.

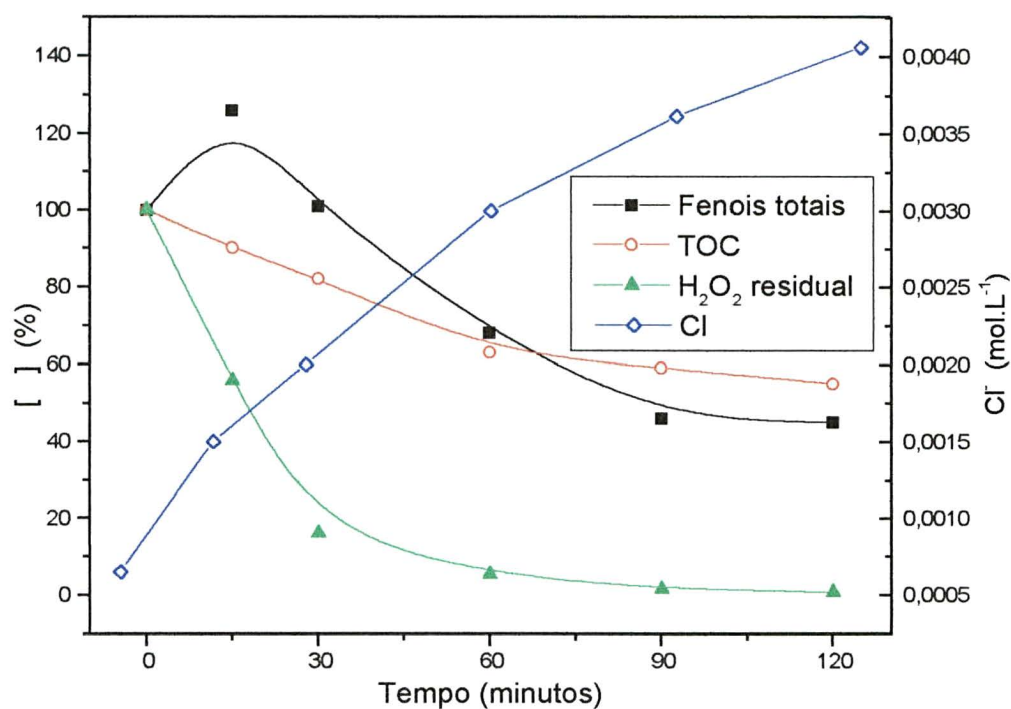


Figura 45. Cinética de degradação do Efluente Kraft E₁ no sistema UV/H₂O₂

Volume: 300 mL [$1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹]; pH:8,0; H₂O₂ 15:1; Oxigênio: 60-70 mLmin⁻¹

4.10. TESTES DE TOXICIDADE (ORTOCLOROFENOL E EFLUENTE KRAFT E₁)

Da mesma forma que na análise de fenol e licor negro, para os ensaios de toxicidade aguda relativo ao ortoclorofenol e ao efluente de branqueamento Kraft E₁ foram consideradas as toxicidades globais e aquelas devidas tão somente ao H₂O₂ remanescente.

Observa-se que o ortoclorofenol (Figura 46), assim como para os estudos com fenol, a toxicidade inicial aumenta de 13 para 17% nos 15 minutos de tratamento, reduzindo-se completamente entretanto, em tempos próximos de 30 minutos. O efluente de branqueamento Kraft E₁ (figura 47) apresenta um aumento elevado de toxicidade nos primeiros tempos de tratamento praticados, o que necessariamente implica a geração fotoquímica de espécies de maior toxicidade para o microorganismo teste.

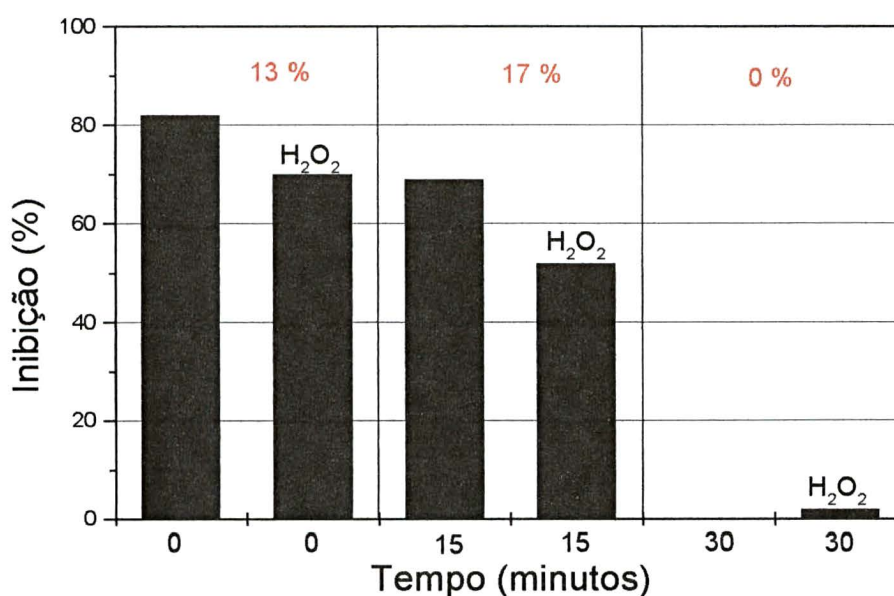


Figura 46. Monitoramento da toxicidade aguda para o ortoclorofenol

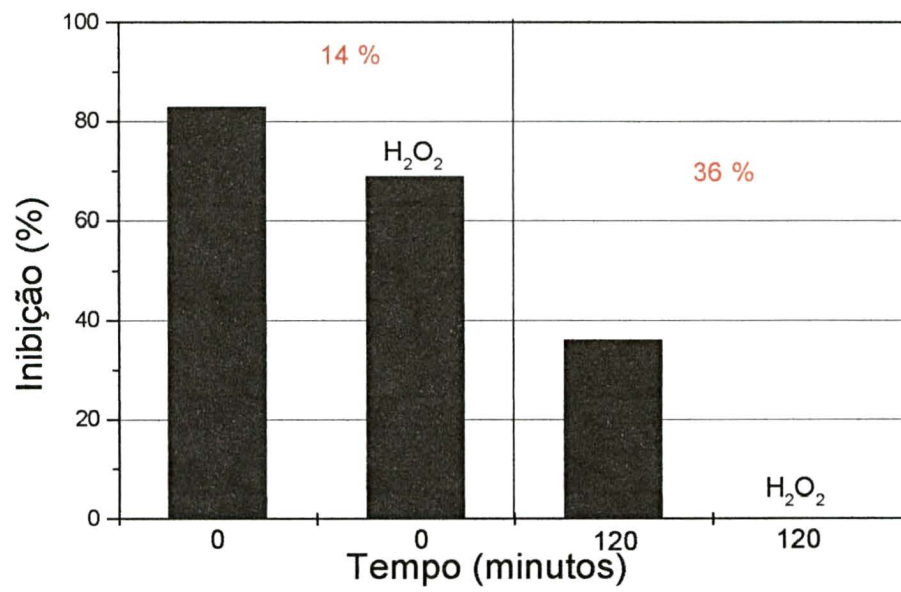


Figura 47. Monitoramento da toxicidade aguda para o Efluente Kraft E₁

5º PARTE

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Dentre os POAs TiO_2/UV , ZnO/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{ZnO}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi identificado como o de melhor eficiência, sendo capaz de mineralizar totalmente o fenol e ortoclorofenol $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em tempos de reação da ordem de 15 minutos. Diversos intermediários, como por exemplo a hidroquinona, pirocatecol e a 1,4 benzoquinona surgiram no decorrer do processo fotoquímico, os quais, grande parte é mineralizada praticamente em paralelo ao fenol.

O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou também elevada eficiência para a degradação do efluente licor negro, atingindo mineralizações acima de 80% em duas horas de tratamento.

A configuração física do sistema fotoreator (B) é responsável pelas maiores eficiências de degradação dos substratos em estudo, porém induz uma produção de fótons superior àquela fração efetivamente suficiente para a geração dos resultados obtidos, sugerindo a possibilidade de ajustes em termos energéticos.

O peróxido de hidrogênio residual é totalmente eliminado em tempos próximos de 60 minutos, o que garante a não inclusão de agentes poluentes adicionais.

Para o efluente de branqueamento Kraft E_1 , os POAs devem representar uma alternativa mais expressiva quando aplicado na forma de pós-tratamento.

As amostras tratadas de fenol, ortoclorofenol e licor negro, tem as suas toxicidades efetivamente reduzidas, justificando a total decomposição das espécies virtualmente tóxicas.

Finalmente, a aplicação destes processos a efluentes industriais, como àqueles representados pela indústria papeleira, fica subordinado à ampliação de escala, o que ainda exigirá muitos estudos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma tecnologia emergente, de alto potencial para o tratamento de soluções aquosas de fenol, de seus congêneres e de licor negro.

6º PARTE
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HANCOCK, F. E. Catalytic strategies for industrial water re-use. **Catalysis Today.**, v. 53, p. 3-9, 1999.
2. CENTI, G.; PERATHONER, S. Recycle rinse water: problems and opportunities. **Catalysis Today.**, v. 53, p. 11-21, 1999.
3. HOEK, J. P.; HOFMAN J. A. M. H.; GRAVELAND A. The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and organic micropollutants from water. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, p. 257-264, 1999.
4. GULYAS H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. **Wat. Sci. Tech.**, v. 36, p. 9-16, 1997.
5. VIRARAGHAVAN T.; SLOUGH K. Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures. **Chemosphere.**, v. 39, p. 1487-1496, 1999.
6. IIDA T.; HIRAKAWA H.; MATSUEDA T.; TAKENADA S.; NAGAYAMA J. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds: The blood levels of young japanese women. **Chemosphere.**, v. 38, p. 3497-3502, 1999.
7. HINSHAW F. D.; TRENHOLM A. R. Hazardous waste incineration emissions in perspective. **Waste management.**, v. 21, p. 471-475, 2001.
8. FABRELLAS B.; SANZ P.; ABAD E.; RIVERA J. The Spanish dioxin inventory Part I: incineration as municipal waste management system. **Chemosphere.**, v. 43, p. 683-688, 2001.
9. HUANG H.; BUEKENS A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. **Chemosphere.**, v. 31, p. 4099-4117, 1995.

10. CHEN D.; RAY A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 23, p. 143-157, 1999.
11. JIANLONG W.; YI Q. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels. **Chemosphere.**, v. 38, p. 3109-3117, 1999.
12. WANDREY C.; BARTKOWIAK A. Membrane formation at interfaces examined by analytical ultracentrifugation techniques. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects.**, v. 180, p. 141-153, 2001.
13. RASMONT A.; LECLERE P.; DONEUS C.; LAMBIN G.; TONG J. D.; JÉROME R.; BRÉDAS J.L.; LAZZARONI R. Microphase separation at the surface of block copolymers, as studied with atomic force microscopy. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces.**, v. 19, p. 381-395, 2000.
14. VALLECILLO A.; GARCIA-ENCINA P. A.; PEÑA M. Anaerobic biodegradability and toxicity of chlorophenols. **Wat. Sci. Tech.**, v. 40, p. 161-168, 1999.
15. KARLSSON A.; EJLERTSSON J.; NEZIREVIC D.; SVENSSON H. B. Degradation of phenol under meso and thermophilic, anaerobic conditions. **Anaerobe.**, v. 5, p. 25-35, 1999.
16. WU J.; RUDY K.; SPARK J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental research.**, v. 4, p. 339-346, 2000.
17. MELIÁN J. A. H.; RODRIGUEZ J. M.; SUÁREZ V. A.; RENDÓN T. E.; CAMPO. V. C.; ARANA J.; PEÑA P. J. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. **Chemosphere.**, v. 41, p. 323-327, 2000.

18. HERRMANN JEAN-MARIE.; DISDIER J.; PICHAT P.; MALATO S.; BLANCO J.
TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 17, p. 15-23, 1998.
19. PERALTA-ZAMORA.; KUNZ A.; MORAES S. G.; PELEGRINI.; MOLEIRO P. C.; REYES J.; DURÁN N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere.**, v. 38, p. 835-852, 1999.
20. MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere.**, v. 40, p. 403-409, 2000.
21. FALLMANN H.; KRUTZLER T.; BAUER R.; MALATO S.; BLANCO J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today.**, v. 54, p. 309-319, 1999.
22. KHALIL L. B.; MOURAD W. E.; ROPHAEL M. W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 17, p. 267-273, 1998.
23. CHIRON S.; FERNANDEZ-ALBA A. ; RODRIGUEZ A.; GARCIA-CALVO E. Pesticide chemical oxidation: State of the art. **Wat. Sci. Tech.**, v. 34, p. 366-377, 2000.
24. CHEN D.; RAY A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. **Wat. Sci. Tech.**, v. 32, p. 323,324, 1998.

25. WANG GEN-SHUH.; LIAO CHIH-HSIANG.; WU FANG-JUI. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. **Chemosphere.**, v. 42, p. 379-387, 2001.
26. BLAZKOVÁ A.; CSOLLEOVÁ I.; BRESOVÁ V. Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysts immobilized on glass fibres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.**, v. 113, p. 251-256, 1998.
27. MACHADO A. E. H.; FURUYAMA A. M.; FALONE S. Z.; RUGGIERO R.; PEREZ D. S.; CASTELLAN A. Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical. **Chemosphere.**, v. 40, p. 115-124, 2000.
28. MODESTOV A. D.; LEV O. Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.**, v. 112, p. 261-270, 1998.
29. KUO W. S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. **Chemosphere.**, v. 39, p. 1853-1860, 1999.
30. STAFFORD U.; GRAY K. A. KAMAT P. V. Photocatalytic of organic contaminants: Halophenols and related model compounds. **Heterogeneous chemistry reviews**, v. 3, p. 77-104, 1996.
31. MANAHAN E. S. **Environmental chemistry.**, Lewis publishers, CRC Press, Inc. 1994. sixth edition, p. 688.

32. FORTNY A.; MIRÓ C.; FONT. J.; FABREGAT A. Three-phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon. **Catalysis Today.**, v. 48, p. 323-328, 1999.
33. DAVI L.M.; GNUDI F. Phenolic compounds in surface water. **Wat. Res.**, v. 33, p. 3213-3219, 1999.
34. BRUCE W.; MEEK M. E.; NEWHOOK R. Phenol: Hazard characterization and exposure-response analysis. **Journal of Environmental Science and Health – Part C. Environmental carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews.**, c. 19, p. 305-324, 2001.
35. U.S. Environmental Protection Agency. **Determination of phenols in industrial and municipal wastewaters, environmental monitoring.** Final rep. EPA., 1984.
36. JÁUREGUI O.; GALCERAN M. T. Determination of phenols in water by on-line solid-phase disk extraction and liquid chromatography with electrochemical detection. **Analytica chimica Acta.**, v. 340, p. 191-199, 1997.
37. CONAMA 020/86 Portaria nº 36/90, artigo 4 e 21.
38. PERALTA-ZAMORA.; MORAES S. G.; PELEGRINI R.; FREIRE M.; REYES J.; MANSILLA H.; DURÁN N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. . **Chemosphere.**, v. 36, p. 2119-2133, 1998.
39. THORNTON J.; CALLY M.; ORRIS P; WEINBERG J. Dioxin. Prevention and medical waste incinerators. **Public Health Reports.**, v. 111, p. 298-308, 1996.

40. FREIRE R. S.; KUNZ A.; DURÁN N. Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. **Environmental technology.**, v. 21, p. 717-721, 2000.
41. YEGER M. C.; RODRÍGUEZ J.; FREER J.; DURÁN N.; MANSILLA H. D. BAEZA J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Sci. Technol.**, v.35, p.273-278, 1997.
42. THOMPSON G.; SWAIN J.; FORSTER C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource technology.**, v. 77, p. 275-286, 2001.
43. PELEGRINI R. T. **Tratamento de corante reativo e lignina sulfonato pelo processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido.** Campinas, 1999. 83 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Campinas.
44. ALEJANDRE A.; MEDINA F.; FORTUNY A.; SALAGRE P.; SUEIRAS J.E. Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 16, p. 53-67, 1998.
45. SCHMIDT L. M.; DELFINO J. J.; PRESTON III J. F.; LAURENT III G. Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol (PCP) contaminated groundwater. **Chemosphere.**, v. 38, p. 2897-2912, 1999.
46. WU Q.; HU X.; YUE P. L.; ZHAO X. S.; LU G. Q. Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 32, p. 151-156, 2001.

47. CHEN H.; SAYARI A.; ADNOT A.; LARACHI F. Composition-activity effects of Mn-Ce-O on phenol catalytic wet oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 32, p. 151-156, 2001.
48. BARRAULT J.; TATIBOUET J.; PAPAYANNAKOS N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. **Surface chemistry and catalysis.**, v. 3, p. 777-783, 2000.
49. HAMOUDI S.; SAYARI A.; BELKACEMI K.; BONNEVIOT L.; LARACHI F. Catalytic wet oxidation of phenol over $Pt_xAg_{1-x}MnO_2/CeO_2$ catalysts. **Catalysis Today.**, v. 62, p. 379-388, 2000.
50. LARACHI F.; BELKACEMI K.; HAMOUDI S.; SAYARI A. Kinetics of carbon oxide evolution in temperature-programmed oxidation of carbonaceous laydown deposited on wet oxidation catalysts. **Catalysis Today.**, v. 62, p. 379-388, 2000.
51. LARACHI F. Neural network kinetic prediction of coke burn-off on spent MnO_2/CeO_2 wet oxidation catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 30, p. 141-150, 2001.
52. XIAO F.; SUN F.; MENG X.; YU R.; YUAN H.; JIANG D.; QIU S.; XU R. A novel catalyst of copper hydroxyphosphate with high activity in wet oxidation of aromatics. **Applied Catalysis A: General.**, v. 207, p. 267-271, 2001.

53. MILLS A.; MORRIS S. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 71, p. 75-83, 1993.
54. SYKORA J.; PADO M.; TATARKO M.; IZAKOVIC M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 110, p. 167-175, 1997.
55. DUMITRIU D.; BALLY A. R.; BALLIF C.; HONES P.; SCHMID P. E.; SANJINÉS R.; LÉVY F.; PARVULESCU V.I. Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 25, p. 83-92, 2000.
56. DING Z.; LU G. Q. GREENFIELD P. F. A kinetic study on photocatalytic oxidation of phenol in water by silica-dispersed titania nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science.**, v. 232, p. 1-9, 2000.
57. MILLS G.; HOFFMANN M. R. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ particles: Identification of intermediates and mechanism of reaction. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 1681-1689, 1993.
58. D'OLIVEIRA J.; AL-SAYYED F.; PICHAT P. Photodegradation of 2 and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 24, p. 990-996, 1990.
59. KU Y.; LEU R.; LEE K. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by uv irradiation with the presence of titanium dioxide. **Wat. Res.**, v. 30, p. 2659-2578, 1996.

60. DAVIS A. P.; HUANG C. P. The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide. **Wat. Res.**, v. 24, p. 543-550, 1990.
61. MATJAZ K.; JANEZ L. Oxidation of phenol over a transition-metal oxide catalyst in supercritical water.
62. HERMANN J.; MATOS J.; DISDIER J.; GUILLARD C.; LAINE J.; MALATO S.; BLANCO J. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. **Catalysis Today**, v. 54, p. 255-365, 1999.
63. SAULEDA R.; BRILLAS E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 135-145, 2001.
64. RICHARD C.; BOSQUET F.; PILICHOWSKI J. F. Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 45-49, 1997.
65. MELIAN J. A.; RODRIGUEZ J. M.; SUAREZ A. V.; RENDON E. T.; CAMPO C. V.; ARANA J.; PEÑA P. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. **Chemosphere**, v. 41, p. 323-327, 2000.
66. BENITEZ J. F.; BELTRAN-HEREDIA JESUS.; ACERO J. L.; RUBIO F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 41, p. 1271-1277, 2000.
67. ILISZ I.; LASZLÓ Z.; DOMBI A. Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I: Effect of charge-trapping

- species on the degradation kinetics. **Applied Catalysis A: General.**, v. 180, p. 25-33, 1999.
68. EDWARDS W.; LEUKES W. D.; ROSE P. D.; BURTON S.G. Immobilization of polyphenol oxidase on chitosan-coated polysulphone capillary membranes for improved phenolic effluent bioremediation. **Enzyme and microbial technology.**, v. 25, p. 769-773, 1999.
69. KOWALSKA M.; BODZEK M.; BOHDZIEWICZ J. Biodegradation of phenols and cyanides using membranes with immobilized microorganisms. **Process Biochemistry.**, v. 33m p. 189-197, 1998.
70. DURÁN N.; ESPOSITO E. Potential Applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 28, p. 83-99, 2000.
71. COMMANDEUR, L. C. M.; EYSEREN, H. V.; OPMEER, M. R.; GOVERS, H. A. J.; PARSONS, J. R. **Enviornmental Sci. Technol.**, v. 29, p. 30-38, 1995.
72. KINDARIA A.; GROVERT R.A.; AUST S. D. **Environmetal Sci. Technol.**, v. 29, p. 719, 1995.
73. JACOBSEN B. N.; ARVIN. E.; YONEZAWA Y. **Water Res.**, v. 30, p. 13, 1996.
74. JUANG.; SHIN-RUEY.; LING-RU.; CHIN-FENG.; HWA-SHWU. Liquido-phase adsorption of phenol and its derivates on activated carbon fibers. **Separation Science and Technology.**, v. 31, p. 1915-1931, 1996.
75. MAZET, M.; FARKHANI B.; BAUDU M. Influence of heat or chemical treatment of activated carbon onto the adsorption of organic compounds. **Water Res.**, v. 28, p. 1609-1617, 1996.

76. FURUYA E. G.; CHANG H. T.; MIURA Y.; NOLL K. E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. **Separation and purification technology**, v. 11, p. 69-78, 1997.
77. KOLB F. R.; WILDERER A. Activated carbon sequencing batch biofilm reactor to treat industrial wastewater. **Water Science and Technology**, v. 35, p. 169-176, 1997.
78. ANDREOZZI R.; CAPRIO V.; INSOLA A.; MAROTTA R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
79. ULLAH M. A.; KADHIM.; RASTALL R. A.; EVAN C. S.; Evaluation of solid substrates for enzyme production by *coriolus versicolor* use in biorremediation of chlorophenols in aqueous effluents. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 54, p. 832-837, 2000.
80. WEISEL C. P.; KIM H.; HALTMEIER P.; KLOTZ J. B. Exposure estimates to disinfection by-products of chlorinated drinking water. **Environmental Health Perspectives**. V. 107, p. 103-110, 1999.
81. SIBILLE I. Biological stability in drinking water distribution systems: a review. **L'Année Biologique**. V. 37, p. 117-161, 1998
82. KARL.; IMHOFF K. R. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Editora Edgard Blücher Ltda. 26ª edição, p. 301, 1998.
83. INCE N. H.; TEZCANLI. G.; BELEN R. K.; APIKYAN I. G. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. **Applied catalysis B: Environmental**. V. 29, p. 167-176, 2001.

84. PÉTRIER C.; FRANCONY A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. **Ultrasonics Sonochemistry**. V. 4, p. 295-300, 1997.
85. HILARIDES, R. J.; GRAY, K. A.; GUZZETTA, J.; CORTELLUCCI, N. S. **Wat. Environ. Res.**, v. 68, p. 178-187, 1996.
86. ARAÑA E.; RENDÓN T. J. M.; RODRIGUEZ D.; MELÍAN J. A. H.; DÍAZ O. G.; PEÑA P. J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere.**, v. 44, p. 1017-1023, 2001.
87. ALNAIZY R.; AKGERMAN A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in Environmental Research.**, v. 4, p. 233-244, 2000.
88. INCE N. H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water res.**, v. 33, p. 1080-1084, 1999.
89. MARTYANOV N.; SAVINOV E. N.; PARMON V. V. A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. V. 107, p. 227-231, 1997.
90. TE-FU L.; BOLTON J. Toxicity changes during the uv treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. **Wat. Res.** V. 32, p. 489-497, 1997.
91. HIRVONEN A.; TRAPIDO M.; HENTUNEN J.; TARHANEN J. Formation of hydroxilated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution. **Chemosphere**. v. 41, p. 1211-1218, 2000.

-
92. BELTRAN-HEREDIA J.; TORREGROSA J.; DOMINGUEZ J. R.; PERES J. A. Comparison of the degradation of p-hydroxibenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. **Chemosphere**. v. 42, p. 351-359, 2000.
93. LOPEZ J. L.; EINSCHLAG F. S. G.; GONZÁLEZ.; CAPPARELLI A. L.; OLIVEROS E.; HASHEM T. M.; BRAUN A. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4—chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**. V. 137, p. 177-184, 2000.
94. LEGRINI O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Ver.**, v. 93, p. 671-698, 1993.
95. EPA. HANDBOOK. **Advanced photochemical oxidation processes.**, 1998.
96. PAULA C. A. B. **O Uso do peróxido de hidrogênio e ultravioleta na redução da cor de efluentes têxteis**. Curitiba, 2000. 63 f. Curso (Especialização em gestão ambiental na indústria) – Universidade Federal do Paraná.
97. BHATTACHARJEE S. Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds. **Reviews in chemical engineering.**, v. 14, p. 1-45, 1998.
98. CHUN H.; YIZHONG W.; HONGXIAO T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere.**, v. 41. p. 1205-1209, 2000.
99. CHEN D.; RAY A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 23., p. 143-157, 1999.
100. OKAMOTO K.; YAMAMOTO Y.; TANAKA H.; TANAKA M. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **The chemical society of japan**. v. 58., p. 2015-2022, 1985.

101. YATMAZ H. C.; WALLIS C.; HOWARD C. R. The spinning disc reactor – studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor. **Chemosphere**, v. 42., p. 397-403, 2001.
102. PEIRÓ A. M.; AYLLÓN J. A.; DOMÉNECH X. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 30., p. 359-373, 2001.
103. AL-SAYYED G.; D'OLIVEIRA J.; PICHAT P. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** v. 58., p. 99-114, 1991.
104. MINERO C.; PELIZZETI E.; PICHAT P.; SEGA M.; VICENTI M. Formation of condensation products in advanced oxidation technologies: The photocatalytic degradation of dichlorophenols on TiO₂. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 20., p. 319-351, 2001.
105. ZIOLLI R. L.; JARDIM W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Quimica nova**. V. 21., p. 319-325, 1998.
106. HERMANN J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**. V. 53., p. 115-120, 1999.
107. SERPONE, N. **Sol. Energy Mater.** v. 38., p. 369, 1995.
108. SUN Y.; PIGNATELLO J. J. Evidence for a surface dual hole- radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Environ. Sci. Technol.** v. 29., p. 2065-2072, 1995.
109. RABEK J. F. **Experimental methods in photochemistry and photophysics**. Part 2. A wiley-Interscience publication. P. 735-901, 1982.

110. DEMAS J. N.; CROSBY G. A. The measurement of photoluminescence quantum yields. A review. **The journal of physical chemistry**. v. 75., p. 991-1023, 1971.
111. KRISTINE L. W.; HITES R. A. Chemical actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure light intensity in photochemical experiments. **Journal of chemical education**. v. 77., p. 900-902, 2000.
112. MILLS A.; HUNTE S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 108., p. 1-35, 1997.
113. MATTHEWS R. W.; MCEVOY S. R. A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** v. 66., p. 355-366, 1992.
114. SERPONE N.; SAUVÉ G.; KOCH R.; TAHIRI H.; PICHAT P.; PICCINI P.; PELIZZETTI E.; HIDAKA H. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: reactive photonic efficiencies. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 94., p. 191-203, 1996.
115. MEJIRITSKI A.; POLYKARPOV A. Y.; KARKER A. M.; NECKERS D. C. Quantum yield determination for photolysis of photoimageable polymer in thin films. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 108., p. 289-293, 1997.
116. SERPONE N.; TERZIAN R.; LAWLESS D.; KENNEPOHL P.; SAUVÉ G. On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 73., p. 11-16, 1993.

117. JIRKOVSKY J.; BOULE P. Actinometric and spectrophotometric study of the light interaction with aqueous suspensions of various solids. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 111., p. 181-185, 1997.
118. ISHIBASHI K.; FUJICHIMA A.; WATANABE T.; HASHIMOTO K. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 134., p. 139-142, 2000.
119. PAOLI M. A.; JORGE R. A. Uma experiência de cinética fotoquímica para o aluno de graduação: A fotobromação do ácido cinâmico. **Química nova**., p. 34-41, 1980.
120. MARTIN C. A.; RODA-CAMERA G.; SANTARELLI F. Effective design of photocatalytic reactors: influence of radiative transfer on their performance. **Catalysis today**. v. 48., p. 307-313, 1999.
121. SCHIAVELLO M.; AUGUGLIARO V.; PALMISANO L. An experimental method for the determination of the photon flow reflected and absorbed by aqueous dispersions containing polycrystalline solids in heterogeneous photocatalysis. **Journal of catalysis**. v. 127., p. 332-341, 1991.
122. FOLIN O. V. C. **Journal Biol. Chem.**, v. 73., p. 627, 1972.
123. JARDIM W. F.; PASQUINI C.; GUIMARÃES J. R.; FARIA L. C. Short-term toxicity test using escherichia coli: monitoring CO₂ production by flow injection analysis. **Wat. Res.** V. 24., p. 351-354, 1990.
124. RICHARD C.; BOULE P. Reactive species involved in photocatalytic transformations on zinc oxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 38., p. 431-440, 1995.

ANEXO 1

RENDIMENTO

FOTÔNICO

ANEXO 1. RENDIMENTO QUÂNTICO DOS SISTEMAS FOTOREADORES

Definimos rendimento fotônico como sendo a fração de fótons efetivamente absorvida por um sistema reator padrão. Para determinarmos esta fração, utilizou-se o sistema actinométrico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ /uranil, sendo que para cada mol de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizaram-se 6 equivalentes molares de ácido oxálico. A concentração de ácido oxálico residual foi determinada por titulação permanganométrica.

Preliminarmente, observou-se que a decomposição do ácido oxálico frente à radiação promovida pelo sistemas é relativamente pequena (8%), quando comparada com os níveis decompostos pelo reagente actinométrico (Figura 1).

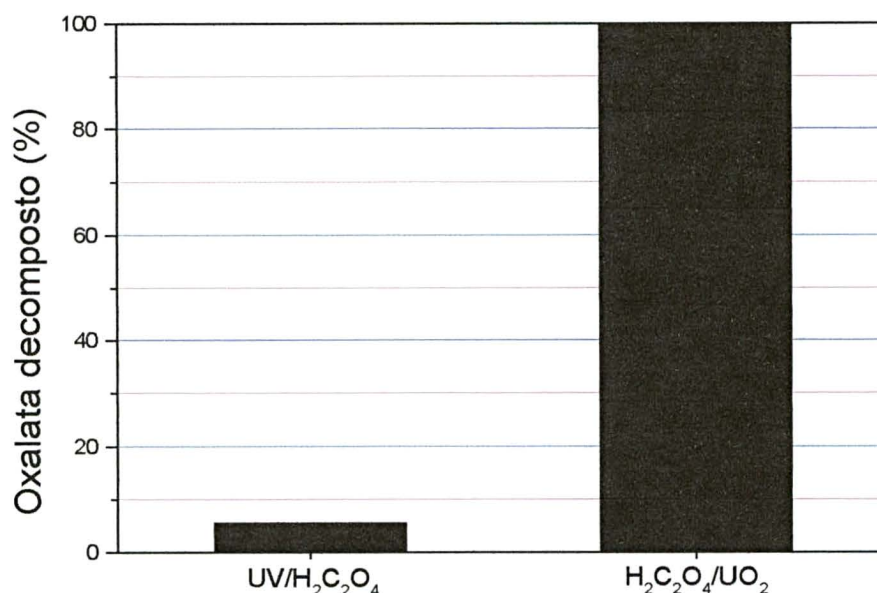


Figura 1. Níveis de ácido oxálico decomposto sob diferentes condições

O perfil cinético do processo de decomposição fotoquímica do ácido oxálico, utilizando-se os dois reatores testados, é apresentado na Figura 2. Para estas cinéticas foi possível obter coeficientes de correlação da ordem de 0,99 e coeficientes angulares de $-1,18 \times 10^{-4}$ e $-1,08 \times 10^{-3}$ para os sistemas fotoreatores (A) e (B), respectivamente.

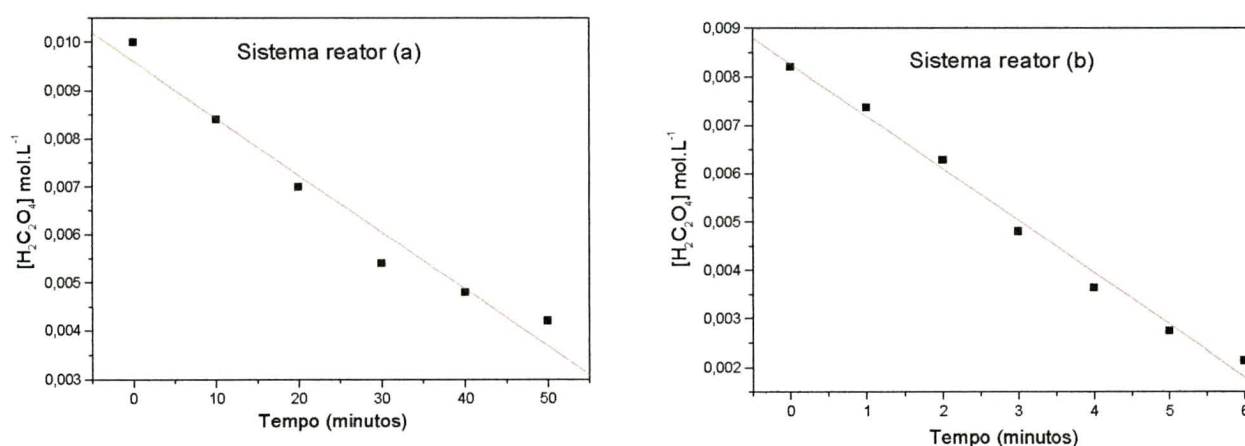


Figura 2. Cinéticas de velocidade de decomposição de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ residual

Calculamos a intensidade fotônica absorvida (I_a) a partir do rendimento quântico relativo à faixa espectral do actinômetro utilizado (200-436 nm). O valor numérico 0,5 foi utilizado, e os cálculos estão expressos abaixo;

Consideramos para os sistemas (a) e (b) as suas constantes de velocidade k_a e k_b respectivamente, assim como as intensidades fotônicas absorvidas I_a e I_b . Assim;

$$\phi = k_n/I_n = -d[\text{Act}]/dt.(1/I_n)$$

Sistema reator (a);

$$I_a = 1.18 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}/0,5$$

$$I_a = 2,36 \times 10^{-4} \text{ mol de fótons por litro por segundo}$$

Sistema reator (b);

$$I_a = 1.08 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}/0,5$$

$$I_a = 2,16 \times 10^{-3} \text{ mol de fótons por litro por segundo}$$

Os rendimentos fotônicos para os sistemas fotoreatores são expressos em função da fração de fótons absorvida. Observa-se que os valores numéricos calculados para estas constantes apresentam ordens de grandeza compatíveis com a percepção que surge do tipo de irradiação fornecida. Para o sistema fotoreator (a), existe apenas um seção circular de área irradiada, induzindo um rendimento superficial. Para o fotoreator (b), a fonte de radiação está imersa na solução gerando um maior volume útil de alcance da radiação. A verdadeira extensão destes resultados pode ser observada na Figura 3, onde o nº de fótons absorvidos pelo sistemas é denominado de rendimento fotônico.

Os resultados obtidos revelam que o sistema fotoreator B produz quantidades de radiação 10 vezes superiores ao fotoreator A.

Teoricamente, um estudo sob as mesmas condições mas se realizado utilizando-se outro sistema fotoquímico, ou seja outro reagente actinométrico deveria gerar os mesmos rendimentos fotônicos.

O rendimento fotônico significa portanto, a fração fotônica absorvida pelo sistema fotoreator. Esta fração poderá ser utilizada para o cálculo do rendimento quântico global.

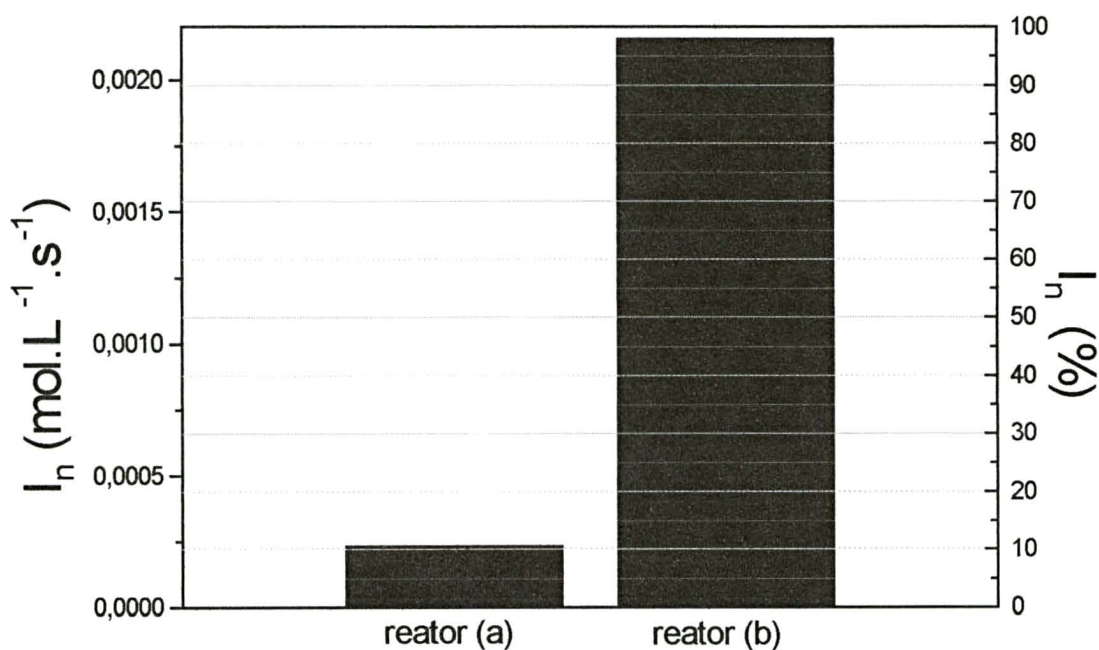


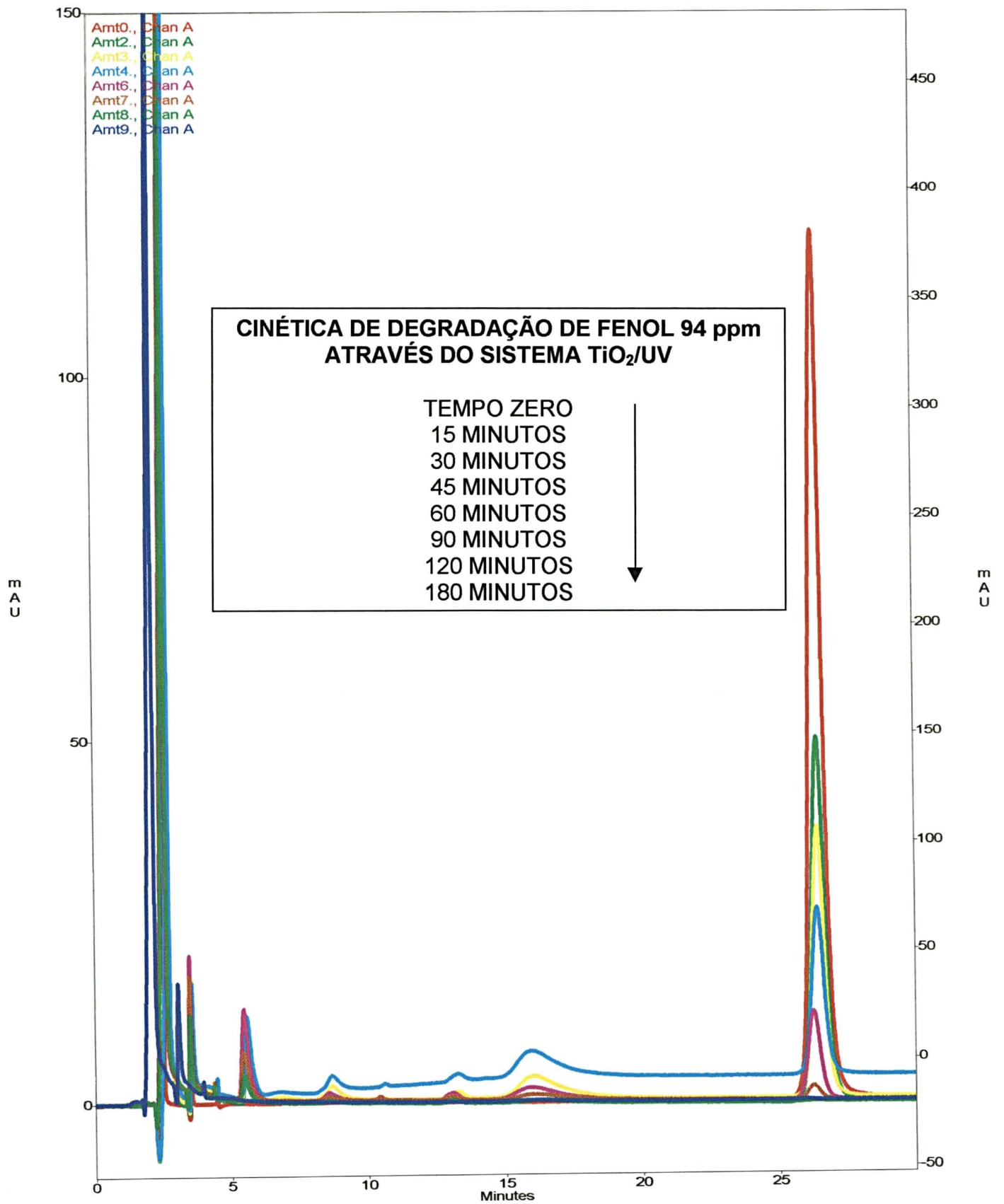
Figura 3. Rendimento fotônico relativa dos sistemas reatores

ANEXO 2

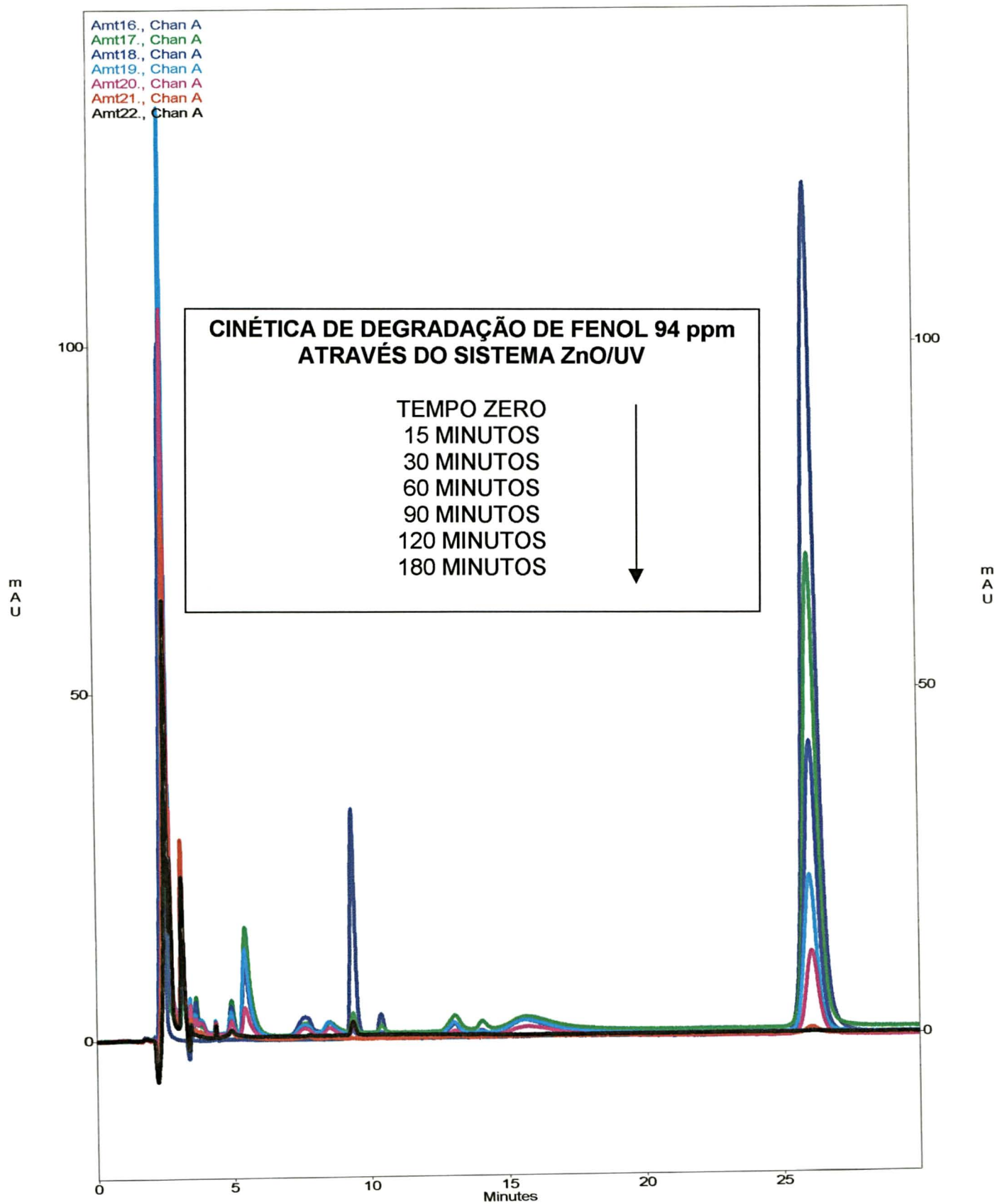
CROMATOGRAMAS

SELECCIONADOS

Overlaid Traces



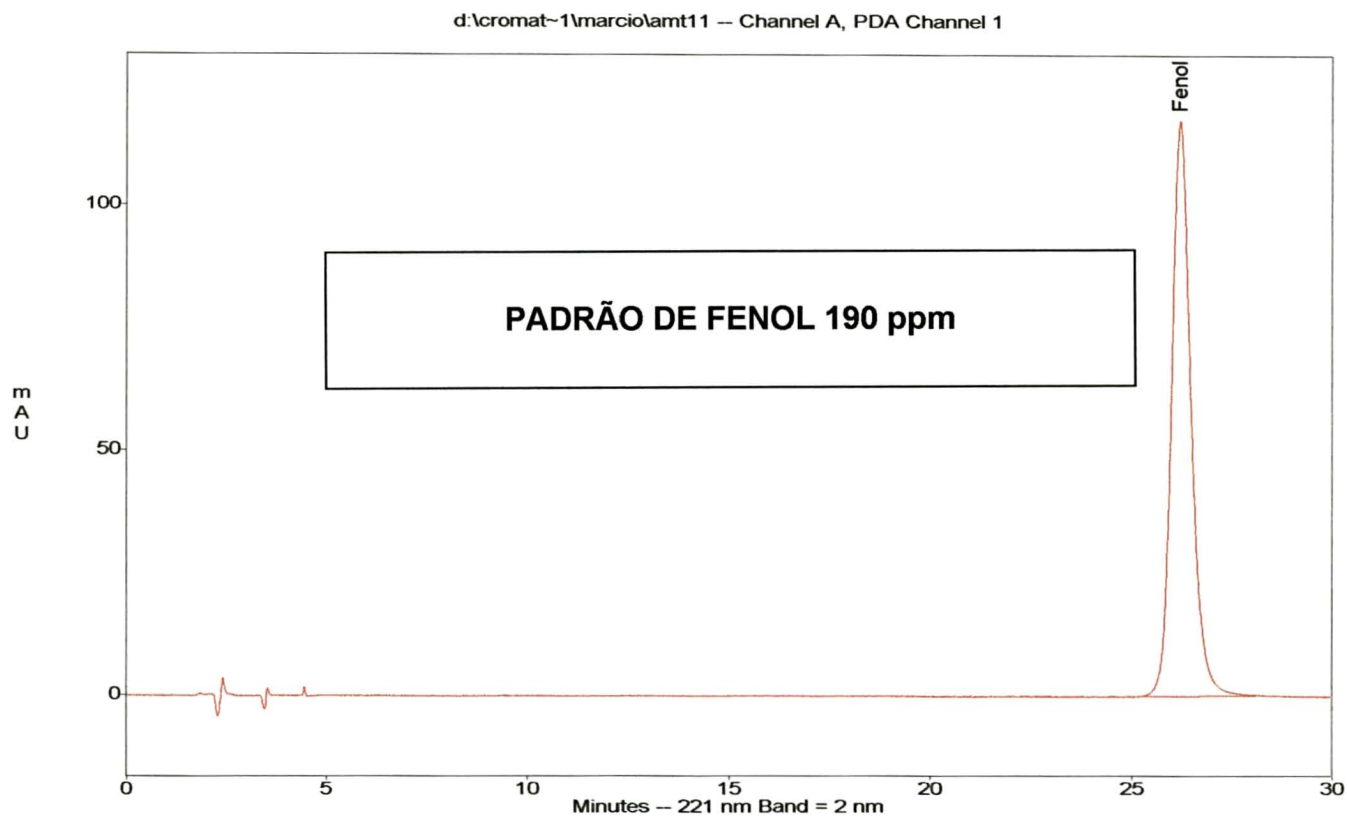
Overlaid Traces



File : d:\cromat~1\marcio\amt11
 Method : d:\metodos\ezchrom\fenol2.met
 Sample ID : AMOSTRA 11

	Sample Amount	ISTD Amount	Mult. Factor
Calibration :	1.000	1.000	1.000
Run :	1.000	1.000	1.000

Acquired : Apr 13, 2000 16:33:23
 Printed : Apr 17, 2000 16:53:41
 User : Sidney



Channel A Results -- PDA Channel 1, 221 nm, 2 nm Band

Peak	Name	Time	Area	Area %	Concentração ppm
2	Fenol	26.22	3990447	99.975	191.39

